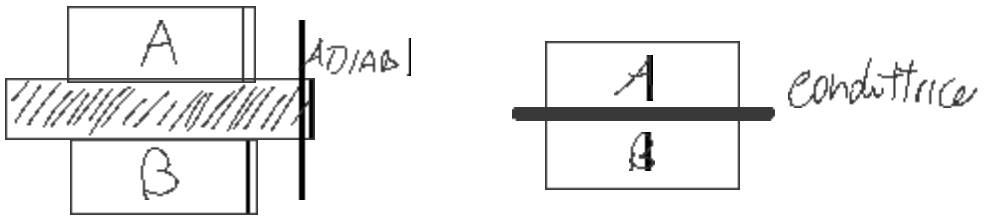
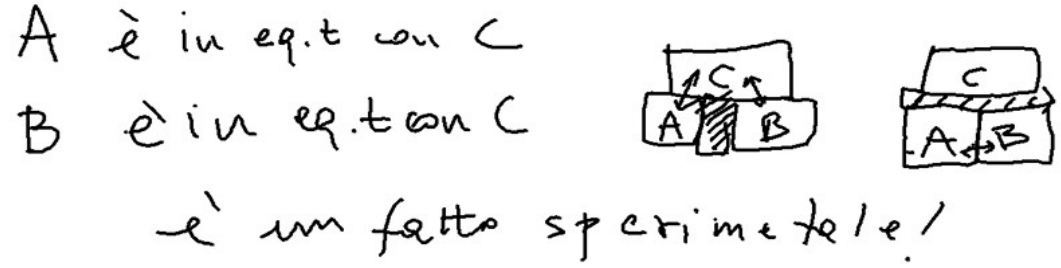
TERMODINAMICA

Principio Zero e Temperatura Empirica

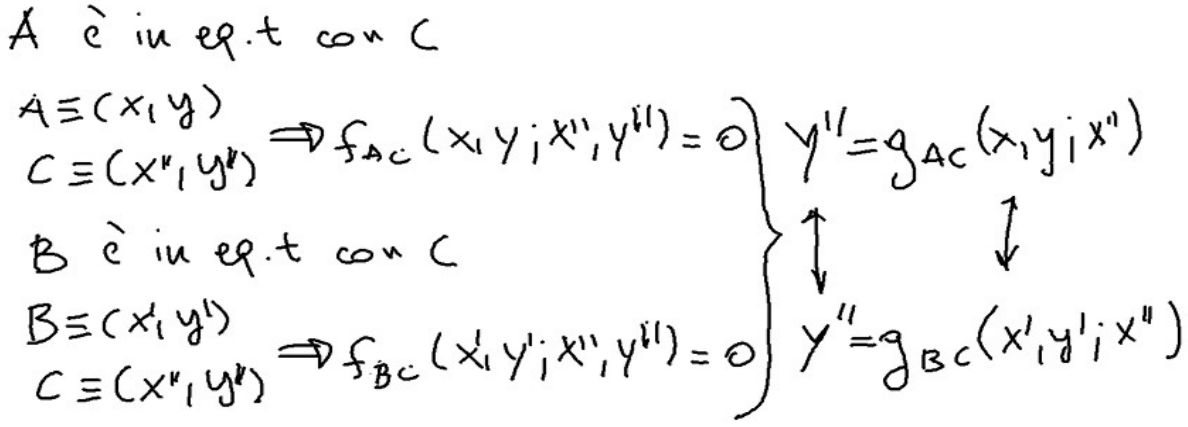
Siano A(x, y) e B(x', y') due sistemi termodinamici. Diciamo che A e B sono a contatto termico tra loro mediante una *parete conduttrice* se i due sistemi raggiungono uno stato d'equilibrio termico unico finale. Diciamo invece che sono a contatto mediante una parete adiabatica (ossia non sono a contatto termico tra loro), se nel tempo i due sistemi non evolvono in un unico sistema all'equilibrio termico ma rimangono identici. Le pareti vengono indicate/disegnate in questo modo:

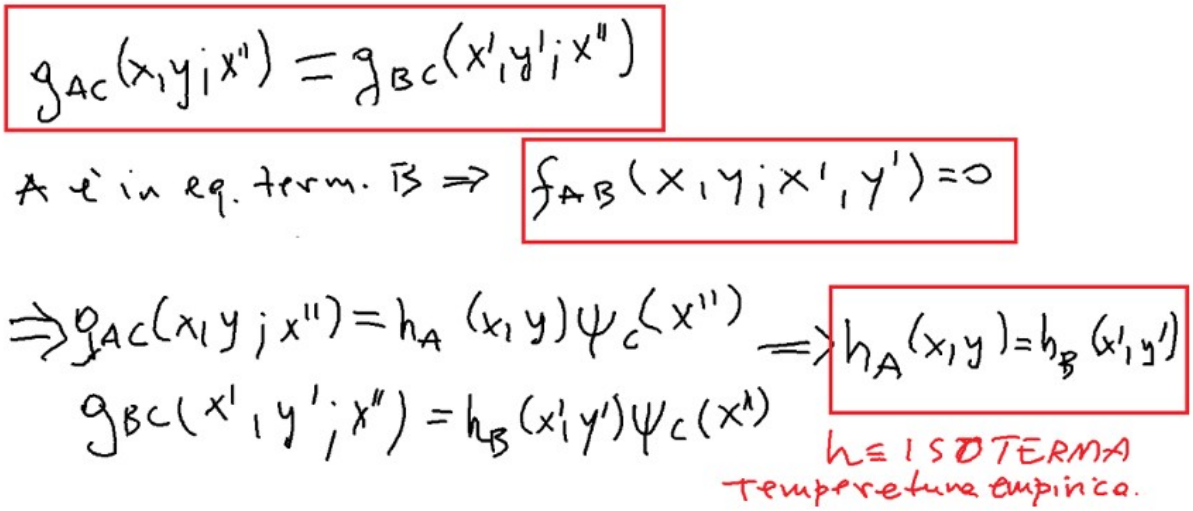


Enunciamo il *principio zero della termodinamica:*



Il principio 0 è fondamentale per riuscire a introdurre il concetto di temperatura empirica: si consideri il seguente schema





Le funzioni h(x,y) sono caratteristiche di ogni corpo all'equilibrio termodinamico e il valore che assumono in corrispondenza di x e y è chiamato *temperatura empirica*. Questo è il punto di partenza per la costruzione del termoscopio, ossia uno strumento per capire se la *temperatura* empirica di due corpi a contatto termico è la stessa o no, e di un termometro.

Termometria

Per realizzare un termometro, dobbiamo stabilire un modo per assegnare un valore di temperatura a ciascuna isoterma. Consideriamo come di consueto le coordinate (x, y) come variabili indipendenti. È necessario scegliere nel piano una curva che intersechi tutte le isoterme, evitando quindi di usare direttamente le isoterme stesse. Una scelta naturale per questa curva è mantenerla costante rispetto a una variabile, ad esempio ponendo y=costante: in tal modo, possiamo usare x come variabile termometrica, cioè come parametro attraverso cui determinare un valore di temperatura θ. Come definiamo allora la funzione θ = θ(x)? Il modo più semplice è adottare una relazione lineare tra θ e x.

La scelta di una funzione del tipo $\theta(x)=ax+b$ è alla base della definizione della scala Celsius. Per determinare i valori delle costanti a e b, è necessario disporre di due punti di riferimento (ovvero, effettuare una taratura). Questo richiede la selezione di due stati termodinamici facilmente riproducibili, ai quali vengono assegnati valori arbitrari di temperatura, θ_1 e θ_2. I due stati scelti sono:

- S_1: acqua in ebollizione alla pressione atmosferica;
- S_2: acqua che congela alla stessa pressione.

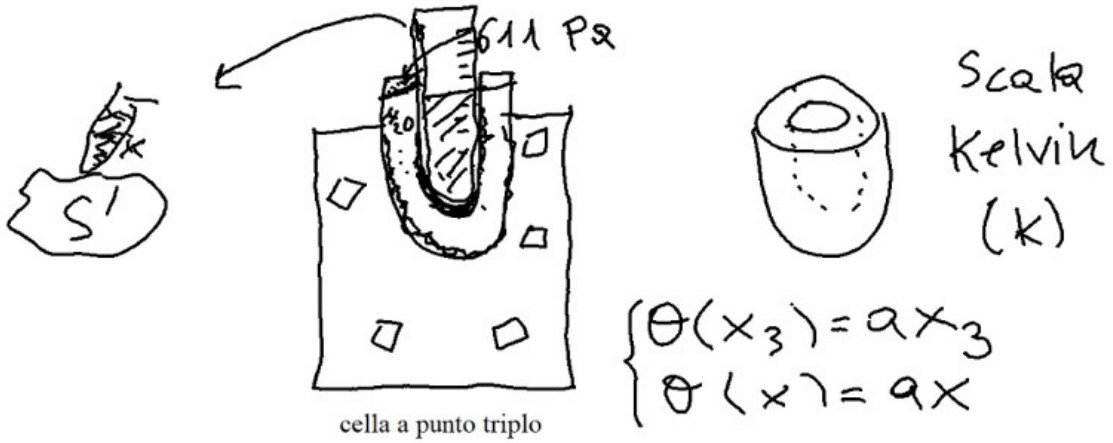
Ai rispettivi stati sono stati associati i valori di temperatura:

- $\theta_1 = 100$

- $\theta_2 = 0$

In tal modo si ottiene $$\theta(V)=100\frac{V-V_0}{V_{100}-V_0}\,°C$$

Tuttavia questo approccio non è preciso, in quanto la temperatura dell'acqua che bolle è troppo sensibile al valore della pressione atmosferica. Per risolvere il problema si sceglie una funzione $\theta(x)=ax$ con un punto fisso: il punto triplo dell'acqua.



cella a punto triplo

$$\theta(x)=273{,}16\frac{x}{x_3}$$

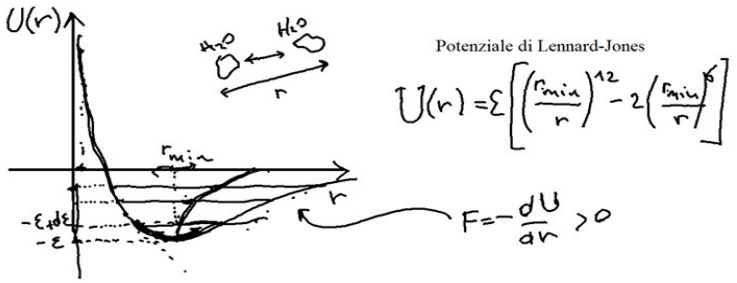
scegliendo il valore $\theta(x_3)=273.16$ si ottiene una scala termometrica che:

- ha la stessa pendenza della scala Celsius: 1 °C = 1 K;
- presenta uno zero assoluto a θ = 0 K;
- si ha il punto triplo dell'acqua a 273.16 K → (vecchia) definizione del grado Kelvin Nella scala Celsius $\theta(x_3) \approx 0.01$ °C. Quindi successivamente la scala Celsius è stata ridefinita come quella passante per i punti (0, -273.15) e (x_3, 0.01). In questo modo, la conversione è:
  $\theta(°C)=\theta(K)-273.15$

Notiamo tuttavia che cambiando il volume o la sostanza la temperatura cambia con essa (il comportamento lineare è presente solo col mercurio). Abbiamo quindi dato una definizione non assoluta della temperatura. È necessario trovare una composizione delle sostanze che renda la temperatura empirica una grandezza misurabile in modo oggettivo e assoluto.

Potenziale di Lennard – Jones

Il modello di Lennard-Jones fornisce una forma empirica del potenziale intermolecolare capace di spiegare numerosi fenomeni macroscopici.



Quando la temperatura del sistema aumenta (quindi cresce la sua energia), anche l'ampiezza delle oscillazioni delle molecole attorno alla distanza di equilibrio cresce. Di conseguenza, la distanza media r_{min} tra le molecole aumenta, provocando un aumento del volume della sostanza.

Nel caso dell'acqua, si osserva che:

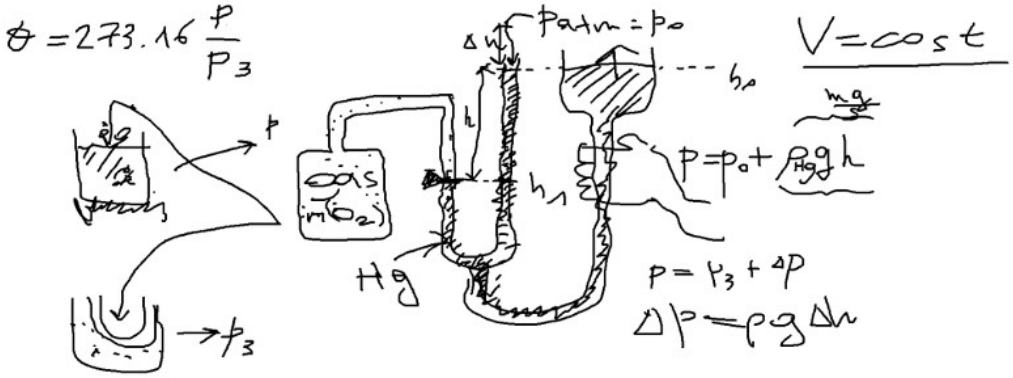
- $r_{min} \approx 2{,}7\ A^{\circ}$
- $\varepsilon \approx 4{,}9 \cdot 10^{-21}\ J \approx 0{,}03\ eV$

Tuttavia, nell'acqua, il comportamento degli stati liquido e solido è determinato in gran parte dai legami a idrogeno, piuttosto che dalle forze di van der Waals descritte dal modello di Lennard-Jones.

Termometro a gas perfetto

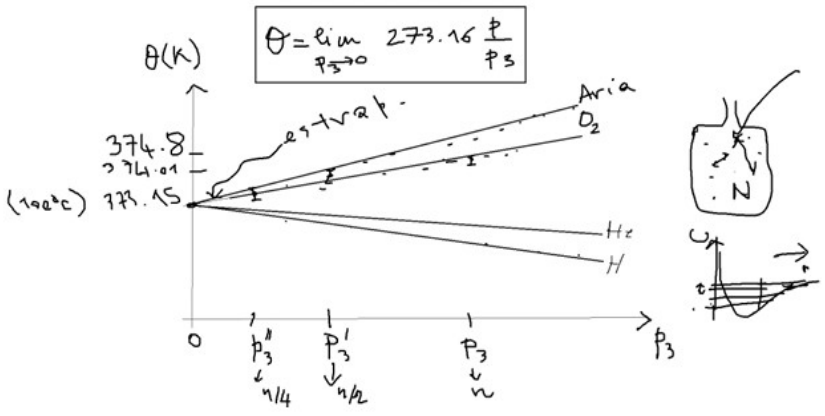
Abbiamo visto che è difficile trovare una sostanza universale adatta a misurare la temperatura di un corpo, qualunque sia il significato attribuito a quest'ultima. Adottare per convenzione una sostanza specifica come riferimento non è una scelta soddisfacente. Come possiamo allora procedere? Per chiarire, immaginiamo un esperimento: prendiamo un bulbo contenente una certa quantità di gas, ad esempio n moli di ossigeno, e usiamo la pressione del gas come variabile termometrica, mantenendo il volume costante.

Supponiamo che il corpo da misurare sia "acqua in ebollizione a pressione atmosferica". Per misurare la pressione, possiamo usare un dispositivo (come quello mostrato in figura) basato sulla relazione $p = p_0 + \rho g h$



La procedura per misurare la temperatura tramite gas può essere così schematizzata:

1. Taratura: si immerge il termometro in una cella a punto triplo dell'acqua e si misura la pressione p3p_3p3.
2. Misura: si pone poi il termometro a contatto con un corpo CCC e si misura la nuova pressione ppp, mantenendo il volume del gas costante (regolando il manometro).
3. Calcolo: si determina la temperatura usando la formula: $\theta = 273{,}16 \cdot \frac{p}{p_3}$
4. Ripetizione: si ripete l'intera procedura, riducendo ogni volta la quantità di gas nel bulbo; si registrano i nuovi valori p′,p3′p', p_3'p′,p3′. Ogni volta si ottiene un valore di temperatura diverso.
5. Risultati: riportando i risultati su un grafico (θ,p3)(\theta, p_3)(θ,p3), si osserva un comportamento lineare. Come si spiega?



Diminuendo la quantità di gas, esso diventa più rarefatto: le molecole sono più distanti e le forze attrattive (descritte dal potenziale di Lennard-Jones) si indeboliscono. Nel limite in cui p→0p \ to 0p→0, le interazioni tra molecole diventano trascurabili: tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo.

Questo comportamento ideale è detto gas perfetto. Il fatto che tutti i gas convergano alla stessa temperatura in questo limite indica che la temperatura, a livello macroscopico, rappresenta l'energia cinetica media delle molecole, come sarà confermato dal modello cinetico.

Un termometro a gas perfetto può misurare solo temperature per cui la sostanza termometrica rimane allo stato gassoso. Il gas con il punto di solidificazione più basso è l'elio-3, che congela intorno a 0.5 K. Di conseguenza, temperature inferiori non sono accessibili con questo tipo di termometro.

Poiché in fisica una grandezza ha senso solo se può essere misurata, la temperatura viene definita, a questo stadio, come quella quantità misurabile tramite un termometro a gas perfetto, cioè valida solo a partire dal punto di liquefazione dell' $^{3}_{}He$ in su (circa 0,5 K).

Questo rappresenta un limite significativo, che verrà superato in seguito: infatti, in futuro disaccoppieremo la definizione di temperatura dalla sostanza termometrica, e la collegheremo invece agli scambi di energia nei sistemi.

Per sottolineare questa evoluzione concettuale useremo il simbolo θ per la temperatura misurata operativamente con un termometro a gas perfetto e T per la temperatura termodinamica assoluta, che verrà introdotta più avanti.

Approfondimento: *Perché per gli atomi H e He la pendenza delle rette ha segno opposto?*

Per gas composti da atomi leggeri come idrogeno (H) ed elio (He), le interazioni dipolari responsabili delle forze intermolecolari sono molto deboli, a causa del basso numero atomico. Di conseguenza, il potenziale di Lennard-Jones risulta essere molto stretto e poco profondo: la funzione U(r) tende rapidamente a zero partendo da valori positivi (repulsivi), con una parte attrattiva (dove U < 0) quasi trascurabile. Questo implica che, man mano che si rarefà il gas (cioè si aumentano le distanze tra le molecole), nel caso di H e He si passa da una situazione dominata da repulsione a una di assenza di interazione, e non da un regime attrattivo come accade per altri gas. Per questo motivo, la pendenza della retta (θ, p_3)in un grafico per H e He risulta opposta rispetto a quella degli altri gas, riflettendo un comportamento fisico differente dominato dalla parte repulsiva del potenziale.

SISTEMI TERMODINAMICI

GAS PERFETTI: I gas perfetti sono un modello ideale di gas in cui le interazioni intermolecolari e il covolume di ogni molecola sono trascurabili, in altre parole sono gas estremamente rarefatti. Una serie di esperienze ha portato alla formulazione della legge di stato di un gas perfetto:

i) $V = V_0 \beta \theta \; a \; n, p \; costanti$ I legge di Gay-Lussacc($\beta = \frac{1}{273,15} \; °C^{-1}$)

ii) $p=p_0\beta\theta$ a n, V costanti — II legge di Gay-Lussacc

iii) $V=\frac{cost}{p}$ a n, θ costanti — Legge di Boyle

iv) $V=cost\cdot n$ a p, θ costanti — Legge di Avogadro

dove $V_0 e p_0$ sono volume e pressione del gas perfetto a 0°C.

Da queste 4 leggi empiriche si è ricavata l'equazione di stato di un gas perfetto:

$$pV=nR\theta$$

dove R ≈ 8,315 J/(mol·Kelvin) è la costante universale dei gas.

Derivando le leggi empiriche trovate in precedenza è possibile ricavarsi il coefficiente di dilatazione termica e di comprimibilità termica di un gas perfetto:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p = \frac{1}{\theta}$$

$$\frac{1}{k} \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta = \frac{1}{p}$$

Esercizi nelle note

GAS REALI: Come si deve modificare l'equazione di stato di un gas perfetto per un gas reale (non valgono le ipotesi di rarefazione estrema). Un approccio consiste nello sviluppare il termine $Z=\frac{pV}{nR\theta}$ nella variabile p:

$\frac{pV}{nR\theta}=f(p)=1+ap+bp^2+cp^3+¿$ … dove le costanti a, b, c etc caratterizzano il tipo di gas e sono dipendenti dalla temperatura θ. In modo alternativo, si può sviluppare nella variabile densità, o equivalentemente 1/v ad essa proporzionale. Z è chiamato coefficiente di compressione e quantifica l'allontanamento dalla idealità dei gas.

Un altro modo di procedere, più termodinamico, è andando a studiare il potenziale di LJ e da lì scrutare le correzioni da effettuare alla legge di stato:

i) La prima correzione riguarda il covolume delle particelle; non potendolo più considerare trascurabile, il volume occupato dalle particelle di un gas reale aumenta di nb, dove n sono le moli di gas e b è il covolume molare. Vale dunque $V_i = V - nb$.

ii) La seconda correzione, più complicata, riguarda il cambiamento della pressione in seguito all'accensione delle interazioni intermolecolari. La pressione non è altro che la manifestazione macroscopica degli urti di tutte le particelle del gas con le pareti del recipiente in cui il

gas è rinchiuso. Se accendiamo le interazioni elettrostatiche di colpo la velocità di ogni molecola diminuirà in modulo con proporzionalità diretta rispetto alle moli di molecole di gas nel volume occupato V, ossia rispetto alla densità ρ. Inoltre, nello stesso frangente temporale il numero delle molecole che collidono con la superficie aumenta e ciò porta a una diminuizione ulteriore della pressione (ideale, la reale aumenta) proporzionale sempre alla densità di volume. Otteniamo quindi che

$$p_i = p + a\left(\frac{n^2}{V^2}\right)$$

Inserendo i due valori nell'equazione di stato $p_i V_i = nR\theta$ si ottiene

$$\left(p + a\left(\frac{n^2}{V^2}\right)\right)(V - nb) = nR\theta$$

dividendo per n ambedue i lati e considerando che $\frac{n^2}{V^2} = \frac{1}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} = \frac{1}{v^2}$ si ottiene

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta$$

$$p(V) = \frac{R\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

con $v \equiv$ volume molare.

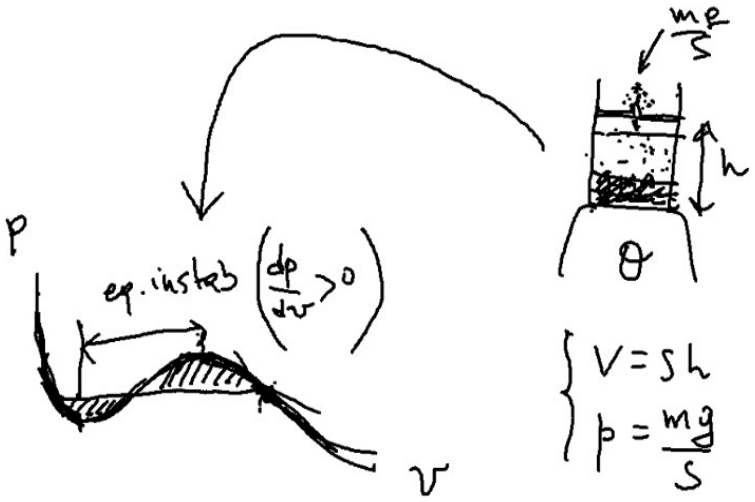
Come si comporta la curva $p(V)$? All'aumentare di θ il primo termine domina sul secondo e quindi la pressione dipende principalmente da quello. In questi casi la curva è approssimabile a quella di un'isoterma di un gas perfetto (ovviamente evitando di raggiungere le temperature di fusione al plasma). Se invece la temperatura non è elevata (e pertanto il primo termine non domina sul secondo) si può osservare un punto di flesso (corrispondente a una temperatura θ_C chiamata temperatura critica) nelle curve. Pertanto, per ogni curva corrispondente a una temperatura $\theta \leq \theta_C$ è presente un punto di flesso. Inoltre, se θ = θ_C allora la curva è monotona decrescente, mentre se è minore sono presenti anche un minimo e un massimo locali. Derivando parzialmente due volte (bisogna considerare anche la derivata prima nulla per trovare i valori del punto critico perché il flesso ha tangente orizzontale) la pressione in funzione del volume si può capire a quale valore corrisponde il volume molare critico $v_C = 3b$, la pressione critica $p_C = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$ e la temperatura critica $\theta_C = \frac{8a}{27Rb}$.

Misurando sperimentalmente tali valori in corrispondenza del flesso, si possono ottenere quindi i parametri a e b caratteristici del gas. Se inoltre

andiamo a calcolare il coefficiente di compressione al punto critico PC osserviamo che è indipendente da tali parametri e assume un valore universale

$$Z_C = \frac{p_C v_C}{R\theta_C} = \frac{3}{8}$$

Cosa succede per temperature inferiori a quella critica? Il grafico teorico mostra degli andamenti sinusoidali che non coincidono con i risultati sperimentali. Questo avviene perché a un certo volume occupato dal gas V_G la pressione rimane costante e simultaneamente si iniziano a formare delle goccioline di vapore condensato che precipitano per effetto della gravità ancorandosi sul fondo del recipiente contenente il gas sotto forma di liquido. Questo stadio della trasformazione è la *transizione di fase* vapore – liquido. Continuando così il gas precipita fino al punto in cui la totalità del volume che occupavano prima le molecole di gas sono ora occupate da molecole liquide, ossia fino a quando la frazione molare delle molecole di gas è 0 mentre quelle di molecole di liquido è 1. In seguito alla transizione di fase il gas è diventato liquido e per piccolissime contrazioni di volume sono necessarie grandissime quantità di pressione. Un modo per tracciare il grafico corretto è quello di sostituire il tratto sinusoidale con un tratto costante in modo che le aree delimitate tra la curva sinusoidale e la retta siano uguali tra loro (metodo di Maxwell). Il grafico è riportato di seguito

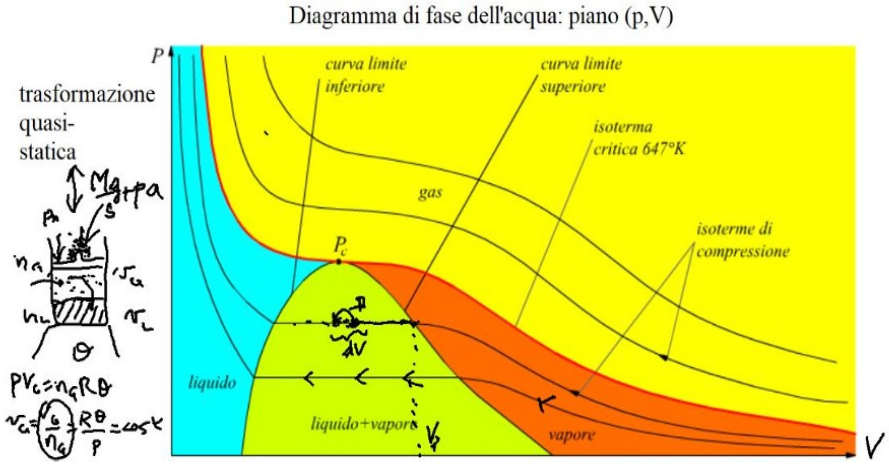


Per ogni valore V all'interno del segmento di transizione di fase si hanno un preciso numero di moli di gas n_G e un preciso numero di moli di liquido n_L. Il sistema è in equilibrio se, nell'unità di tempo, il numero di liquido che transiscono a vapore è identico a quello di molecole che ritornano nella fase liquida. Il vapore che si trova in uno degli stati all'interno di questo tratto prende il nome di *vapore saturo*. Se in aggiunta si è in assenza di impurità

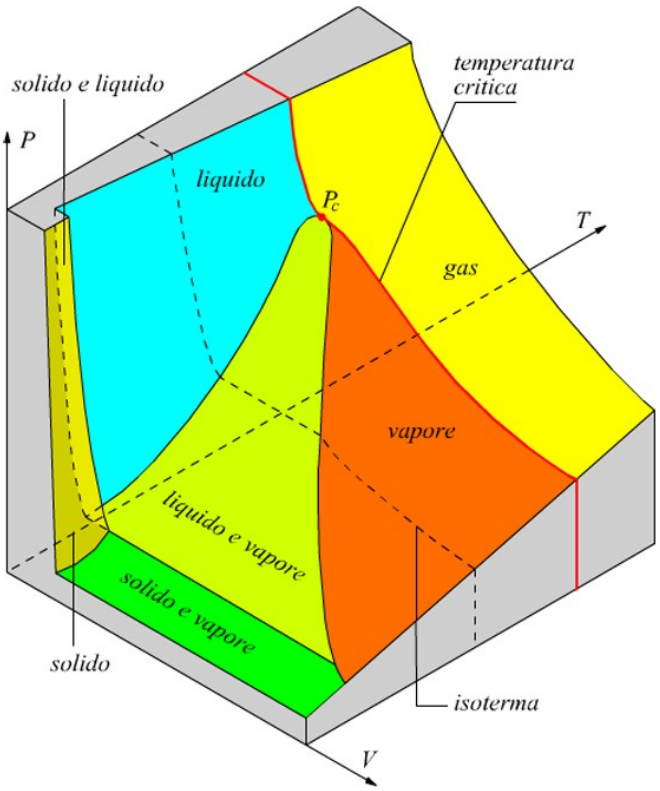
allora è possibile portare il fluido nella regione all'interno del segmento in cui però $\frac{dp}{dV}<0$ (stati *metastabili*).

Diagrammi di Fase per sostanze Pure

Chiaramente i valori V_L e V_G dipendono dalla temperatura. L'unione di tutti questi valori $V_L(\theta)$ e $V_G(\theta)$ formano una curva, una sorta di parabola rovesciata, che nel grafico sottostante (valido per l'acqua, anche se i valori non sono in scala) è rappresentato dalla regione in verde. Nello stesso grafico si possono distinguere le altre regioni (liquido, vapore e gas).



Cosa accade per temperature inferiori rispetto a quelle mostrate in figura? Nel caso dell'acqua, ad esempio, a 273.16 K si ha il punto triplo, in cui coesistono le tre fasi. L'andamento è ben visibile nel grafico 3D riportato sotto, nel quale è stato aggiunto il terzo asse relativo alla temperatura.



TEORIA CINETICA DEI GAS

RELAZIONE TRA TEMPERATURA ED ENERGIA MOLECOLARE

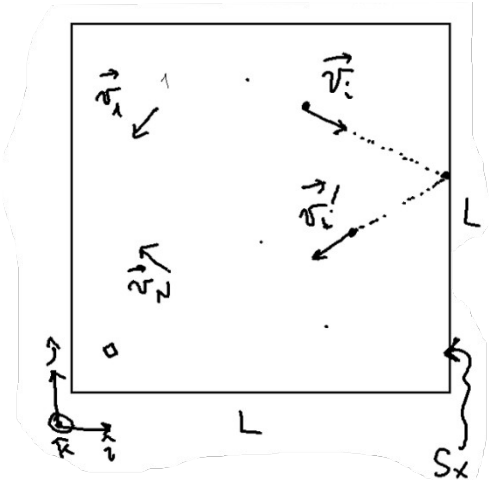
Il nostro obiettivo è quello di costruire un modello teorico che ci permetta di studiare il legame tra l'energia molecolare media di un gas e la temperatura alla quale si trova, così da poter descrivere il macroscopico in funzione del microscopico. Costruiamo il modello cinetico, ossia un modello che considera un gas perfetto rinchiuso in un recipiente cubico. A tale modello applichiamo la meccanica newtoniana.

Caratteristiche del Modello Cinetico:

i) Il numero N di molecole è grande;
ii) Il covolume è considerato trascurabile;
iii) Le interazioni a lungo raggio (forze intermolecolari) sono considerate trascurabili, mentre le interazioni a corto raggio (urti tra particelle e tra particelle e pareti) sono totalmente elastiche;
iv) È assunto caos molecolare (ossia completa isotropia ed omogeneità).

Nelle note il prof mostra come l'aria chiusa in un recipiente cubico sia considerabile un modello del genere.

A questo punto possiamo iniziare a ricavarci la pressione media esercitata dal gas sulle pareti del recipiente: consideriamo la parete di destra perpendicolare all'asse x (S_x) e ci calcoliamo la pressione come il rapporto tra l'impulso complessivo scambiato in un certo frangente temporale tra le molecole del gas e la parete in questione.



$$\begin{cases} v_{ix}' = -v_{ix} \\ v_{iy}' = v_{iy}' \\ v_{iz}' = v_{iz}' \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \Delta q_{ix} = -2\,m\,v_{ix} \\ \Delta q_{iy} = 0 \\ \Delta q_{iz} = 0 \end{cases}$$

In un frangente Δt quanti urti avvengono?

$$n^o = \frac{¿\, v_{ix} \vee \Delta t}{2L} \rightarrow$$

$$\left|\Delta q_{ix}\right| \cdot n^o = m\,v_{ix}^2 \cdot \frac{\Delta t}{2L} \rightarrow \Delta Q_x = \sum_1^N \Delta q_{ix} \cdot n^0 = ¿$$

$$¿\, \frac{m \Delta t}{L} \sum v_{ix}^2 \rightarrow F_x = \frac{\Delta Q_x}{\Delta t} = ¿\, \frac{m}{L} \sum v_{ix}^2 \rightarrow p_x = \frac{F_x}{S} = \frac{F_x}{L^2} ¿$$

$$p_x = \frac{m}{L^3} \sum_1^N v_{ix}^2 = \frac{m}{V} \sum_1^N v_{ix}^2$$

Ripetendo i calcoli per le altre due pareti si ottiene che:

$$p_y = \frac{m}{V} \sum_1^N v_{iy}^2 \, p_z = \frac{m}{V} \sum_1^N v_{iz}^2$$

Dal momento che valgono le ipotesi di N grande e di isotropia ($v_x \approx v_y \approx v_z$) allora ho anche che $p_x \approx p_y \approx p_z \approx p$. Ma questo è proprio il principio di Pascal, risultato ricavato *en passant*, secondo cui la pressione è uno scalare indipendente dall'orientamento della superficie su cui si applica la pressione stessa. Adesso possiamo sostituire i valori ottenuti di nell'equazione di stato:

$$p_{tot}\,V = \left(p_x + p_y + p_z\right) V = 3\,pV = m \sum_1^N v_i^2 \rightarrow pV = \frac{m}{3} \sum_1^N v_i^2 . \; Avendo\, che \left\langle v^2 \right\rangle = \frac{\sum_1^N v_i^2}{N}$$

$$pV = \frac{m}{3} N \left\langle v^2 \right\rangle = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon \rangle = nR\theta \; perch\grave{e}\, è\, un\, gas\, perfetto . \; Da\, ciò\, si\, conclude$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B \theta$$

$$dove\, k_B \equiv \frac{R}{N_A}\, e\, vale\, circa\, k_B \approx 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, J/K$$

L’espressione che ci siamo ricavati per l’energia cinetica molecolare media è di fondamentale importanza, in quanto collega la grandezza macroscopica temperatura a una caratteristica microscopica. La temperatura è dunque una grandezza emergente collegata statisticamente alle energie cinetiche molecolari (ne è il suo valore medio). Questi gradi di libertà interni del sistema, che macroscopicamente sono variabili nascoste, collettivamente producono una quantità misurabile.

Osservazioni:

1) La costante k può essere misurata, ad esempio, con l’esperimento di Perrin sul moto browniano o tramite la velocità del suono;
2) Si può osservare che il fattore 3 che compare nella relazione tra temperatura e energia molecolare proviene dai tre gradi di libertà traslazionali indipendenti di ciascuna molecola (per ora abbiamo assunto che le molecole siano prive di volume e senza gradi di libertà, $d.o.f.$, interni). Quindi possiamo riscrivere la relazione così:
   $\langle \varepsilon \rangle = \frac{dof}{2} k\theta \rightarrow \theta = \frac{2}{k} \frac{\langle \varepsilon \rangle}{dof}$
   Vedremo più avanti che questa relazione può essere generalizzata al caso di molecole con altri gradi di libertà, oltre a quelli traslazionali.

PDF di Maxwell

Ora che ci siamo ricavati il valore medio dell’energia cinetica molecolare ci chiediamo quali siano i valori di velocità (in modulo) più assunti dalle particelle: in altre parole vogliamo costruirci la pdf che descriva le probabilità di trovare una particella in un certo range di velocità (calcolandone l’integrale). Per fare ciò dobbiamo ricavarci le pdf delle velocità per ogni componente, ossia $f(v_x), f(v_y) e f(v_z)$. Iniziamo in primis dalla pdf $F(v_x, v_y, v_z)$ che descrive la possibilità di trovare una particella (dal punto di vista cinematico) in un parallelepipedo di lati dv_x, dv_y, dv_z intorno al punto di coordinate (v_x, v_y, v_z):

$$P(v_x < v_{xi} < v_x + dv_x, v_y < v_{yi} < v_y + dv_y, v_z < v_{zi} < v_z + dv_z) = F(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$$

Avendo tre componenti statisticamente indipendenti $F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z) \{1\}$. Inoltre, la pdf deve dipendere dalle tre componenti solo attraverso il modulo della velocità, ossia vale $F(v_x, v_y, v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \{2\}$. Unendo le due equazioni si ottiene che la pdf deve necessariamente essere di tipo esponenziale perché è l’unica funzione per cui vale $f(a+b+c) = f(a) f(b) f(c), ossia\, vale\, e^{a+b+c} = e^a e^b e^c$. Abbiamo quindi ottenuto che $\forall i = x, y, z$ vale

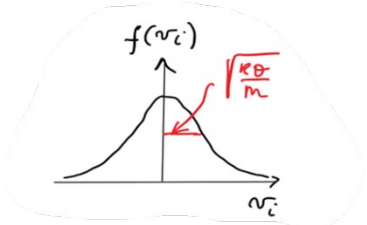
$$f(v_i) = \eta e^{\pm \xi v_i^2}$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_i)^3 = \eta^3 e^{\pm v^2}$$

Ricordando che f è una pdf ci ricaviamo η e ξ imponendo un valore della velocità media e la normalizzazione (scegliendo il segno – all'esponente altrimenti cresce esponenzialmente):

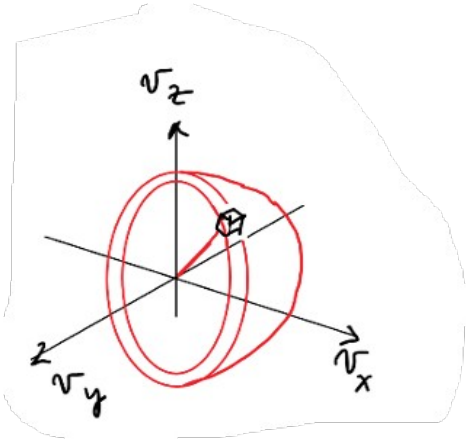
$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} \eta e^{-\xi v_i^2} dv_i = \eta\sqrt{\frac{\pi}{\xi}} = 1 \leftrightarrow \eta = \sqrt{\frac{\xi}{\pi}} \\ \langle v_i^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 \eta e^{-\xi v_i^2} dv_i = \frac{1}{2\xi} \rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2\xi} = \frac{3k\theta}{m} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \eta = \sqrt{\frac{m}{2\pi k\theta}} \\ \xi = \frac{m}{2k\theta} \end{cases}$$

A questo punto si ricava $f(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k\theta}} e^{\frac{-m}{2k\theta}v_i^2}$



Ovvero, se si prendono in considerazione ciascuna delle tre componenti del vettore velocità, ciascuna di esse segue una distribuzione normale centrata a zero, con una deviazione standard x – dipendente (o y, z) dalla temperatura. Da ciò si trova

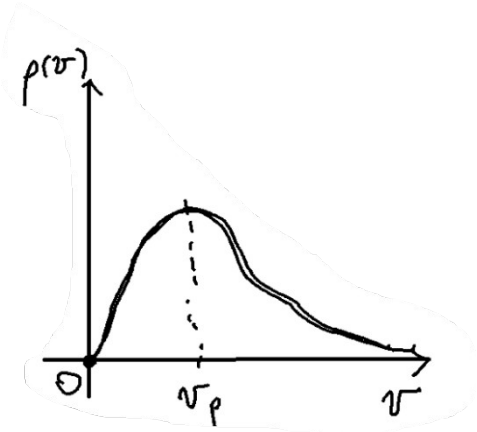
$$F(v_x, v_y, v_z) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k\theta}\right)^3} e^{\frac{-m}{2k\theta}v^2}$$



Conoscendo la pdf congiunta delle tre componenti indipendenti v_x, v_y e v_z è possibile risalire alla pdf del modulo del vettore velocità, ρ(v), è sufficiente considerare che tutte le molecole comprese nel guscio sferico di raggio interno v e raggio esterno v+dv hanno la stessa probabilità. Il volume di tale guscio è $4\pi v^2 dv$ e quindi: $\rho(v)dv = ¿\ F(v_x, v_y, v_z) 4\pi v^2 dv$ In definitiva, si perviene alla seguente espressione per ρ(v), chiamata Distribuzione di Maxwell (o delle velocità molecolari):

$$\rho(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-m v^2}{2k_B T}\right)$$

Grafico:



Si noti la dipendenza della pdf dalla temperatura, che tende a deformare la pdf spostando il picco verso piccoli (grandi) valori di velocità per piccoli (grandi) valori di temperatura. Un ultimo commento. Per il raggiungimento della distribuzione di Maxwell è necessario ipotizzare la presenza di piccole perturbazioni. Si prenda il caso iniziale (limite) in cui tutte le molecole abbiano la stessa velocità: in questo caso, la distribuzione delle velocità molecolari continuerebbe a essere una delta di Dirac. È solo la presenza di imperfezioni negli urti (ad esempio interazioni con pareti non perfettamente lisce), errori microscopici nella preparazione dello stato iniziale (è impossibile avere velocità esattamente uguali in un sistema reale) che porta il sistema a termalizzare.
Come tutte le pdf, anche la maxwelliana può essere caratterizzata da opportune grandezze che ne riassumono la forma. Qui siamo interessati alle grandezze che identificano il "centro" della distribuzione. Esse sono:

i) il valore più probabile (o moda) v_p;
ii) il valore di aspettazione $\langle v \rangle$;
iii) il valore quadratico medio $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$.

Valgono:

$$v_{\mathrm{p}} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}$$

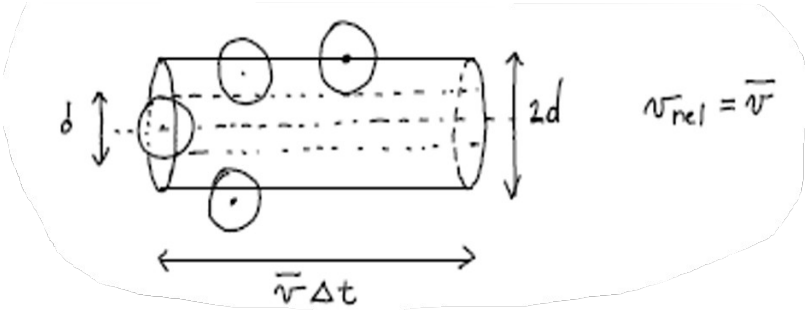
$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

$$v_{\mathrm{rms}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

Libero Cammino Medio

Il libero cammino medio è la distanza media percorsa da una particella tra due urti consecutivi con altre particelle. Per farlo costruiamo un cilindro virtuale, comovente con gli assi principali della molecola, il cui diametro è il doppio di quello della molecola di gas (considerata sferica) il cui centro coincide con quello del cilindro. Consideriamo poi il numero di urti N che una particella compie con altre particelle nell'intervallo di tempo t. Per facilità assumiamo che la velocità di ogni particella sia la velocità media $\langle v \rangle$. Il numero di molecole che urteranno con quella considerata equivale al numero di molecole con centro interno al cilindro. Per questo motivo consideriamo come altezza

del cilindro il percorso complessivo effettuato dalla particella nell'intervallo di tempo, ossia $\langle v \rangle \Delta t$.



Il volume del cilindro è $V = \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t = \sigma \langle v \rangle \Delta t$ con $\sigma \equiv \pi d^2$. Calcoliamoci ora la frequenza di collisione definendo prima $n_V \equiv \frac{N}{V}$. A questo punto ho

$$f = \frac{\sigma \bar{v} \Delta t \, n_V}{\Delta t} = \sigma \bar{v} \, n_V$$

Pertanto, il libero cammino medio è $\lambda = \langle v \rangle \Delta t = \frac{\langle v \rangle}{f} = \frac{1}{n_V \sigma}$. Però notiamo che così facendo abbiamo trascurato la velocità delle altre molecole (abbiamo considerato un sistema a bersaglio fisso). Ci si può ricavare dalle trasformazioni relativistiche (in realtà la dimostrazione sulle note è sbagliata) che $\langle v' \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \rightarrow \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n_V \sigma}$. Per un gas, sostituendo a $n_V = \frac{N}{V}$ si ottiene $\lambda = \frac{k\theta}{\sqrt{2} \sigma p}$.

PRIMO PRINCIPIO

Lavoro Termodinamico

Il lavoro termodinamico è una forma di scambio di energia tra un sistema e l'ambiente, distinta dal calore. Generalizza il concetto di lavoro meccanico e si esprime come il prodotto tra una grandezza intensiva ("forza generalizzata") e una estensiva ("spostamento generalizzato"). Il lavoro è positivo se compiuto dal sistema, negativo se subito. Non si considerano le forze interne.

Si distingue in:

- Lavoro meccanico, come:
  - Lavoro di tipo pV: variazione di volume contro una pressione esterna.
  - Lavoro torcente: ad esempio, energia trasferita da un rotore al fluido (sempre negativo).
- Lavoro non meccanico, come:
  - Elettrico

- Magnetico
- Chimico (in sostanza elettrico)
- Gravitazionale

La convenzione vuole che il lavoro sia positivo se compiuto dal sistema sull'ambiente e negativo se compiuto dall'ambiente sul sistema.

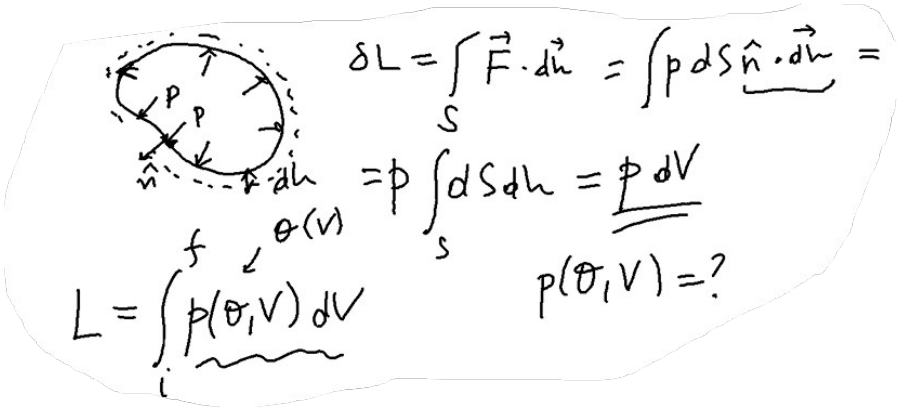
Lavoro pV

Caratterizziamo ora il lavoro di tipo "pV", il più rilevante nei casi che affronteremo. Consideriamo un gas in un cilindro con pistone. Inizialmente, la pressione del gas bilancia quella esterna: $p_{gas}=p_{esterna}=p_{atm}+\frac{Mg}{S}$, con S superficie del pistone. Se si rimuove bruscamente il peso, la pressione esterna diventa p_{atm}, mentre la pressione del gas non è più definita. Il pistone si solleva di Δh fino a un nuovo equilibrio dove $p_{gas}=p_{esterna}=p_{atm}$. Durante questa trasformazione, *non quasi-statica,* il lavoro meccanico compiuto dal sistema è $L=p_{esterna}S\Delta h=p_{atm}\Delta V$. Non interessa il lavoro delle forze interne, ma solo quello verso l'ambiente esterno. Nel caso quasi-statico, la pressione del gas è praticamente uguale a quella esterna. Il lavoro elementare è

$$\delta L=p_{esterna}dV=(p\pm dp)dV\approx pdV$$

e quindi il lavoro totale è $L=\int_S pdV$. Solo in trasformazioni quasi-statiche si può usare la pressione del sistema al posto di quella esterna.

In presenza di attriti, il lavoro si calcola comunque rispetto alla forza esterna F_e modificata: $F_e\rightarrow F_e\pm F_{attrito}$, con segno dipendente dal tipo di trasformazione (espansione o compressione).



L'espressione del lavoro in condizioni quasi-statiche si può ottenere conoscendo la relazione p = p(V). Graficamente, sul piano di Clapeyron, il lavoro corrisponde all'area sottesa dalla curva p(V). In una trasformazione ciclica, questa area può essere diversa da zero, evidenziando il carattere non conservativo delle forze generalizzate. Per questo motivo, il lavoro infinitesimo

si indica con δL e non con dL, poiché non rappresenta un differenziale esatto: non è possibile scrivere δL = -dV, con V funzione di stato. In altri termini, non esiste in generale una funzione V(i) e V(f) tale che L = -ΔV = V(i) - V(f).

Questa considerazione sul lavoro pV si estende a qualsiasi altro tipo di lavoro termodinamico, calcolabile tramite una coppia di variabili termodinamiche coniugate {X, Y}, dove X è intensiva e Y estensiva.

Casi notevoli

Mostriamo dunque alcuni casi di trasformazioni (quasi-statiche) notevoli per le quali è semplice e utile calcolare il lavoro termodinamico:

1. Isocora: $V=cost \rightarrow L=0$
2. Isobara: $p=cost \rightarrow L=p\left(V_f-V_i\right)$
3. Isoterma (gas perfetto): $\theta=cost \rightarrow L=nR\theta \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$
4. Isoterma (gas reale): $\theta=cost \rightarrow L=nR\,\theta \ln\left(\frac{V_f-b}{V_i-b}\right)+a\left(\frac{1}{V_f}-\frac{1}{V_i}\right)$

La dimostrazione della {3}si svolge ricordando che $p(V)=\frac{nr\theta}{V}$ e la {4} si dimostra ricordando che per un gas perfetto
$p(V)=\frac{R\theta}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ *e calcolando l'integrale.*

Un altro caso interessante è quello dell'*espansione libera* di un gas: per definizione è l'espansione un gas senza limitazioni esterne (pressione esterna). Essendo la pressione esterna nulla il lavoro pV è nullo. Infine, si può anche calcolare per gli stati condensati con buona approssimazione:

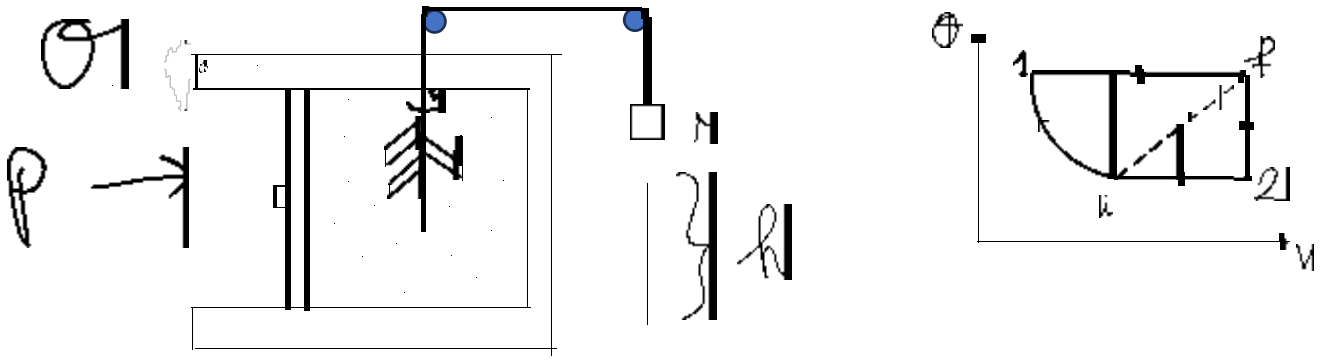
$$V=V(\theta,p) \rightarrow dV=\frac{\partial V}{\partial \theta}d\theta+\frac{\partial V}{\partial p}dp=V\left(\alpha d\theta-\frac{1}{k}dp\right)\approx-\frac{V}{k}dp \rightarrow L=\int pdV=-\int\frac{pV}{k}dp$$

$$L=\frac{-V}{2k}\left(p_f^2-p_i^2\right)$$

Lavoro Adiabatico

Il lavoro compiuto da un sistema separato dall'ambiente mediante pareti adiabatiche è detto lavoro adiabatico.

Normalmente abbiamo osservato che non è possibile avere una funzione di stato U tc L = - ΔU, dato che il lavoro non è un differenziale esatto. In questo caso invece è possibile verificare sperimentalmente la validità di quanto affermato di quanto affermato precedentemente.



Per definizione di lavoro termodinamico vale $L_{i1} = \int_{[i,1]} pdV$. Dopo la compressione del pistone lo ritraggo lentamente in modo che sia quasi statica: tuttavia devo anche mantenere θ costante. Pertanto, inserisco un mulinello che ruota nel gas dentro al sistema (che rimane separato dall'ambiente) poiché legata tramite un sistema fune-carrucola a un corpo di massa M che cade verticalmente. Dunque, per mantenere θ costante è necessario un lavoro $L_{2f} = mgh$ (prima dilato poi aumento θ). Complessivamente per arrivare da *i* a *f* passando da 1 il sistema compie un lavoro $L = L_{i1} + L_{1f} = \dots$ J

Se calcolo il lavoro seguendo l'altro percorso ho che $L' = L_{i2} + L_{2f} = \dots$ J. Confrontando i due valori si può osservare che sono compatibili, ossia che, a prescindere dal percorso scelto, il lavoro compiuto da un sistema isolato termicamente dall'ambiente dipende unicamente dai due estremi di integrazione. Vale dunque che il [illegible] è uguale alla differenza tra l'energia interna iniziale del sistema e quella finale, ossia $L^{ad} = U^i - U^f = -\Delta U$. Viene scelta questa convenzione dei segni in modo che, se il sistema compie lavoro spende parte della sua energia interna e dunque essa diminuisce col lavoro positivo svolto. Cosa succede adesso se invece il sistema non è adiabaticamente isolato dall'ambiente. Tolgo quindi una parete adiabatica e metto il sistema a contatto con un termistore a temperatura costante θ_i. Essendo il termistore un oggetto ideale di estensione infinita, la temperatura d'equilibrio tra sistema e ambiente sarà proprio θ_i. Se adesso rimuovo il termistore e non vario il volume, all'interno del sistema avviene una trasformazione isocora che fa arrivare al gas a una temperatura θ_f, il cui lavoro è nullo (dV = 0). Se prima avevamo un lavoro $L_{if} = L_{ad} = \dots$ J, adesso abbiamo un lavoro L diverso dal precedente.

Figura 1 Il nuovo lavoro è dato da $L_{i1} + L_{1f} = \int_{[i,1]} pdV + \int_{[1,f]} pdV = \int_{[i,1]} pdV \neq L_{ad}$

Definisco una nuova grandezza fisica, il calore $Q \equiv L - L^{AD}$. Avendo inoltre che il lavoro adiabatico è uguale all'opposto della variazione di energia interna del sistema otteniamo il primo principio della termodinamica

$$Q = L + \Delta U$$

Per le trasformazioni quasi statiche vale inoltre

$$\delta Q = dU + \delta L$$

Per le convenzioni imposte abbiamo che il lavoro è positivo se è compiuto dal sistema sull'ambiente, mentre il calore è positivo se è ceduto dall'ambiente al sistema. Notiamo che il calore è una grandezza scalare che non può essere posseduta da un corpo, ma solo ceduta/trasferita da un corpo a un altro.

Capacità Termica: è la quantità necessaria di calore da trasferire a un corpo affinché la sua temperatura aumenti di un kelvin. La capacità termica media è

$$C = \frac{Q}{\theta^f - \theta^i}$$

Si può inoltre calcolare il limite del rapporto incrementale per $\theta_f \rightarrow \theta_i$ e otteniamo $C(\theta) = \frac{\delta Q}{d\theta}$

Si definisce inoltre inerzia termica la capacità di un corpo di resistere alle variazioni di temperatura una volta assorbito calore. Naturalmente la quantità di materiale cambia il valore di inerzia termica e di capacità termica e quindi definiamo:

$c_m = \frac{1}{m}\frac{\delta Q}{d\theta}$ chiamato calore specifico $c = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{d\theta}$ chiamato calore molare

In aggiunta per definirli è necessario che uno tra V e p sia costante (perché entrambi influiscono sul calore molare). Otteniamo quindi che $c_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p$ e $c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_v$.

Ora considero l'acqua e un grafico che vede il calore specifico c_m al variare della temperatura θ:

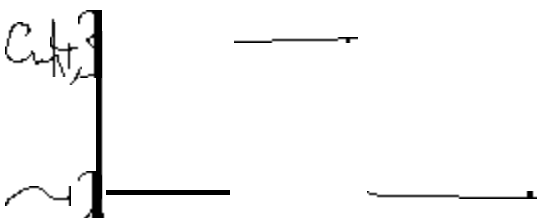


Figura 2: Per quanto riguarda l'acqua, il calore specifico assume valori leggermente superiori a 4 (tra 4,186 a 4,228 circa) tra i 0°C e i 100°C, mentre assume circa il valore di due sotto i 0°C e sopra i 100°C, ossia quando è solida o vapore. Questo è dovuto alla potenza dei legami a idrogeno: quando è vapore sono rotti, quando è solida a causa delle interazioni molecolari sono

emperatura in funzione del calore:

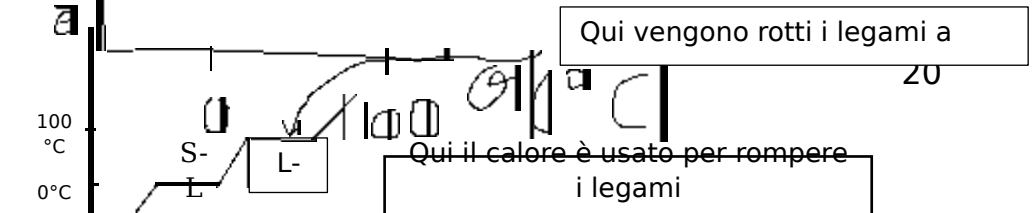
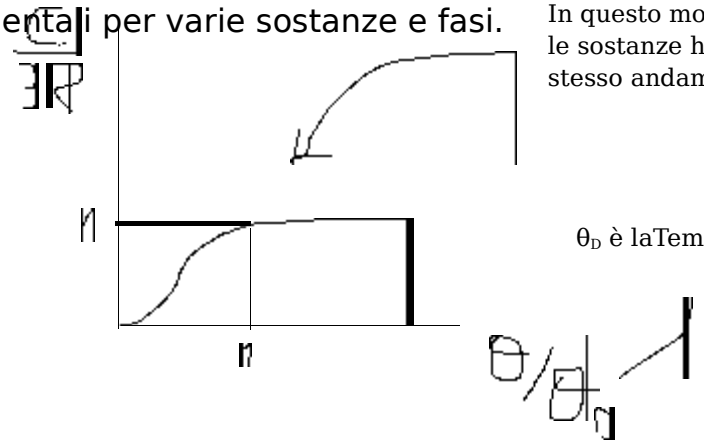


Figura 3: Nelle zone in cui la temperatura aumenta con l'aumentare di calore la pendenza della retta è il

Nelle regioni di transizione di fase viene definito il calore latente: esso è la quantità di calore necessario per far transire di fase una certa quantità di materia e vale dunque Q = λm, dove λ è il calore latente e varia in base alla molecola e alla transizione di fase considerate. Riporto di seguito alcune osservazioni sperimentali per varie sostanze e fasi.



In questo modo per quasi tutte le sostanze ho grafici con lo stesso andamento

θ_D è laTemperatura di debye

Per i gas perfetti si è riscontrato che $c_v = \frac{3}{2}R$ e $c_p = \frac{5}{2}R$ se monoatomici e invece $c_v = \frac{5}{2}R$ e $c_p = \frac{7}{2}R$ se biatomici. Per i gas poliatomici in realtà non c'è una risposta univoca poiché essa dipende dalla struttura tridimensionale della molecola di gas (planare o angolare). Calcoliamoci ora i calori molari per i sistemi idrostatici.

ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO

$\delta Q = dU + \delta L = dU + pdV$ // *esprimiamo ora l'energia interna ∈ funzione di* θ *e* V

$U(\theta, V) = U \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV \rightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + p\right] dV$ // impongo V costante

$(\delta Q)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta = ¿\, C_V = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v \Rightarrow c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v$. // notiamo che δQ = dU se V è costante(fz di stato)

Per c_p i passaggi sono identici e si ottiene $c_p = \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right]$. Esiste una funzione di stato se p = cost? sì, l'entalpia: H ≡ U + pdV

$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \Rightarrow (dH)_p = dU + pdV = \delta Q \Rightarrow C_P = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_p$

Vediamo ora che per i gas perfetti esiste una relazione lineare tra l'energia interna U e la temperatura θ. Consideriamo il seguente sistema adiabatico:

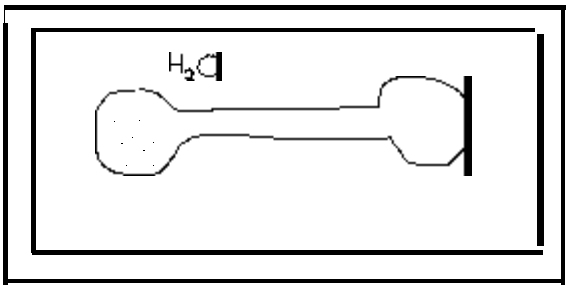


Figura 4: Nel sistema abbiamo un recipiente dove ci sono due sfere legate da un tubo di volume trascurabile: in quella a sx c'è il gas, in quella a dx e nel tubo il vuoto il cui volume diminuisce col tempo perché quello del gas aumenta. Il recipiente è a contatto con dell'acqua a una certa temperatura θ. Joule notò sperimentalmente che la temperatura iniziale θ_i fosse uguale a quella finale θ_f del sistema. In questo caso ho perdipiù un'espansione libera che rende il lavoro compiuto dal sistema nullo e, come detto in precedenza, il sistema è adiabatico quindi vale δQ

Abbiamo quindi $U(\theta_f, V_f) = U(\theta_i, V_i)$ e $\theta_i = \theta_f$. Dato che V non è costante, se U dipendesse realmente dal volume non varrebbe $U_i = U_f$; dunque, U dipende unicamente dalla temperatura (ricordo che vale solo se il gas è estremamente rarefatto). Quindi anche se normalmente avrei $c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)$, nel caso di un gas perfetto U dipende unicamente da θ quindi la derivata parziale diventa totale e ottengo $c_v = \frac{1}{n}\left(\frac{dU}{d\theta}\right) \leq \text{¿} \; n \int c_V d\theta = \int dU \leq \text{¿} \; U(\theta) = n c_V \theta + cost$

ENERGIA INTERNA DEI GAS REALI

$U = U(\theta, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV = c_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV$

Usiamo la relazione $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V - p$ (la dimostreremo più avanti)

Inoltre per i gas reali vale $p = \frac{R\theta}{V-b} - \frac{a}{V^2} \; \text{¿} \; \frac{\partial p}{\partial \theta} = \frac{R}{V-b} \; \text{¿} \; \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{R\theta}{V-b} - p \; \text{¿} \; dU = c_V d\theta + \left(\frac{R\theta}{V-b} - p\right) dV = \ldots + \left(\frac{R\theta}{V-b} - \frac{R\theta}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$

Nel caso di n moli vale $dU = nc_v d\theta + \frac{an^2}{V^2} dV$. Nell'espansione libera ho che dU = 0 e che dV > 0. Dunque, ho che $nc_v d\theta + \frac{an^2}{V^2} dV = 0$ con nc_v e il secondo termini entrambi maggiori di 0. Se ne conclude che $d\theta < 0$, effetto chiamato Joule–Thompson: ogni gas reale libero di espandersi si raffredda autonomamente. Integrando da entrambe le parti ottengo che

$U(\theta, V) = n c_V \theta + \frac{an^2}{V} + cost$

È interessante notare che l'energia interna di un gas reale non dipende dal covolume b e tende all'energia interna del gas ideale quando a → 0.

TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

Se vogliamo calcolare l'energia interna di un gas perfetto ci basta considerare unicamente le energie cinetiche molecolari delle molecole dato che le interazioni molecolari sono spente. Pertanto, otteniamo:

$U=\sum_{1}^{N}\varepsilon_i=N<\varepsilon>¿N\frac{3}{2}K\theta=\frac{3}{2}nR\theta$

Inoltre, vale $c_v=\frac{3}{2}R$ per un gas monoatomico. Dunque, $U(\theta)=c_v n\theta$ per i gas perfetti. Ci eravamo trovati precedentemente che $U(\theta)=n c_V \theta+cost$, dunque ora sappiamo che la costante da determinare è nulla. Questo implica che ipoteticamente allo zero assoluto l'energia interna di un gas perfetto è nulla, cosa però in contraddizione con la meccanica quantistica: difatti per il principio di indeterminazione una regione di spazio priva di particelle è impossibile → esistono particelle fantasma/virtuali la cui energia virtuale va a costituire l'energia del vuoto. Si noti che il calore molare ottenuto è in accordo con quelli ottenuti sperimentalmente solo nel caso di un gas monoatomico: infatti nella TCG avevamo assunto che le molecole fossero puntiformi, prive di gradi di libertà interni. Cosa accade invece se le molecole sono biatomiche o in generale poliatomiche?

Vale $¿\varepsilon>¿\frac{1}{2}m<v^2>¿\frac{1}{2}m¿$

Inoltre, per il caos molecolare e per isotropia e omogeneità, ho che $¿v_x^2>¿=¿v_y^2>¿=¿v_z^2>¿$ e quindi $\frac{1}{2}<v_x^2>¿\frac{1}{2}<v_y^2>¿\frac{1}{2}<v_z^2>¿\frac{1}{2}K\theta$

Questo risultato non è accidentale e può essere descritto dal teorema di equipartizione dell'energia:

> *"Ad ogni grado di libertà molecolare indipendente che compare quadraticamente nell'equazione è associata un contributo energetico ½ Kθ*

Da questo teorema che dimostriamo in seguito si può evincere il risultato che avevamo già osservato in passato: $\theta=\frac{2}{k}¿\varepsilon>\frac{¿}{f}¿$ dove *f* sono i gradi di libertà indipendenti che compaiono quadraticamente nell'equazione. Inoltre, abbiamo anche che $U=N<\varepsilon>¿\frac{f}{2}nR\theta$, da cui si ottiene anche $c_v=\frac{f}{2}R$

Calcoliamo ora *f* per i gas biatomici e poliatomici

GAS BIATOMICI

Gli atomi di un gas biatomico sono legati da un potenziale che li posiziona a una certa distanza media intorno alla quale possono oscillare (il potenziale di L – J). Pertanto, la molecola nel suo insieme ha un centro di massa che trasla nello spazio con un certo vettore velocità e intorno al quale gli atomi ruotano e vibrano. L'energia complessiva posseduta dalla molecola sarà dunque

$$\varepsilon = \varepsilon_{tra} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{vib}$$

Per valutare *f* consideriamo il modello descritto seguentemente

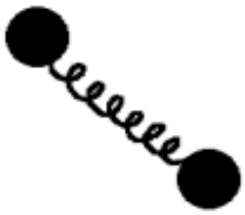


Figura 5 Due atomi sferici di raggio R sono agganciati tra loro mediante una molla virtuale di lunghezza d e di massa trascurabile

Analizziamo in primis i gradi di libertà rotazionali: per tale scopo sostituiamo alla molla una sbarra rigida anch'essa di massa trascurabile che lega i due atomi. L'energia totale di questo rotore rigido è data dalla somma dell'energia cinetica traslazionale posseduta dal centro di massa e dell'energia rotazionale posseduta dai due atomi roteanti attorno al centro di massa del sistema per il teorema di Konig:

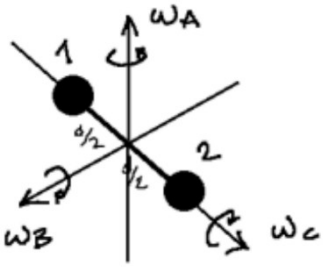
$$K = K_{cm} + K'$$

Dove il termine K' è l'energia di rotazione del sistema attorno agli assi passanti per il centro di massa e può essere scritta come

$$K' = \sum_{\mu,\lambda=1}^{3} \frac{1}{2} I_{\mu\lambda}\omega_\mu\omega_\lambda$$

Dove $I_{\mu\lambda}$ rappresenta il tensore d'inerzia mentre ω_μ e ω_λ sono le componenti del vettore velocità angolari attorno agli assi principali d'inerzia.

I tre assi principali attorno ai quali il sistema ruota sono stati indicati A, B e C.



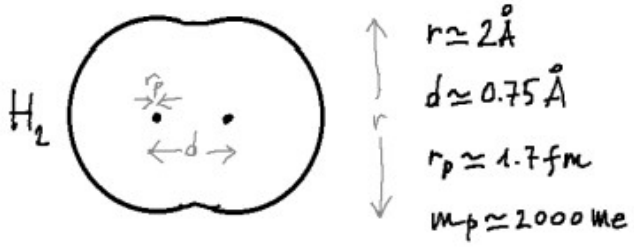
L'energia rotazionale assume quindi la forma $K' = \frac{1}{2} I_A\omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B\omega_B^2 + \frac{1}{2} I_C\omega_C^2$. Nel nostro caso, stando trattando un rotore rigido con particolari simmetrie, i tre assi coincidono con gli assi di simmetria.

Calcoliamo ora il valore dei tre termini del tensore d'inerzia:

$$I_A = I_B = \Sigma\, m_i r_i^2 = 2m\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{m d^2}{2}$$

$I_C = 2 \cdot \frac{2}{5} m R^2 = \frac{4}{5} m R^2$ dove R è il raggio atomico dell'elemento considerato.

È opportuno valutare le entità dei vari momenti considerando come esempio la molecola d'idrogeno H_2, schematizzata in seguito



Nel calcolo di I_C si considera ovviamente il raggio r dei protoni, ossia dei nuclei, in cui è concentrata la maggior parte della massa dell'atomo, e non della nuvola elettronica esterna. Nel nostro caso I_C risulta essere di gran lunga inferiore rispetto a I_A e I_B: questo perché la nuvola esterna entra in gioco nel calcolo del covolume, ma non nel calcolo del momento d'inerzia. A livello pratico noi in realtà consideriamo gli atomi puntiformi rispetto alla nube elettronica e pertanto consideriamo il momento d'inerzia I_C trascurabile e con esso consideriamo trascurabile l'energia rotazionale attorno all'asse C. In realtà per il teorema di equipartizione dell'energia questo ragionamento è errato, in quanto l'energia si distribuisce uniformemente lungo i tre assi di simmetria della molecola. Allora perché consideriamo trascurabile il contributo rotazionale attorno all'asse C? Per rispondere a questa domanda entra in gioco la meccanica quantistica. Come sappiamo, l'energia di rotazione è quantizzata, ossia non assume valori continui di energia ma solo alcuni valori specifici. Il primo livello di energia associato alla rotazione attorno all'asse C ha un valore energetico incredibilmente elevato rispetto a quelli associati alla rotazione attorno ad A e B (perché $I_C << I_A = I_B$)[1]. Quindi per avere 3 termini quadratici linearmente indipendenti nell'espressione dell'energia molecolare di rotazione sarebbe necessario osservare la molecola a temperature di gran lunga più elevate rispetto a quella ambiente.

Abbiamo quindi che $K = \frac{1}{2} M v_x^2 + \frac{1}{2} M v_y^2 + \frac{1}{2} M v_z^2 + \frac{1}{2} I_A \omega_A^2 + \frac{1}{2} I_B \omega_B^2$, dove compaiono 5 termini quadratici indipendenti. Ne concludiamo che, per i gas biatomici, $f = 5$

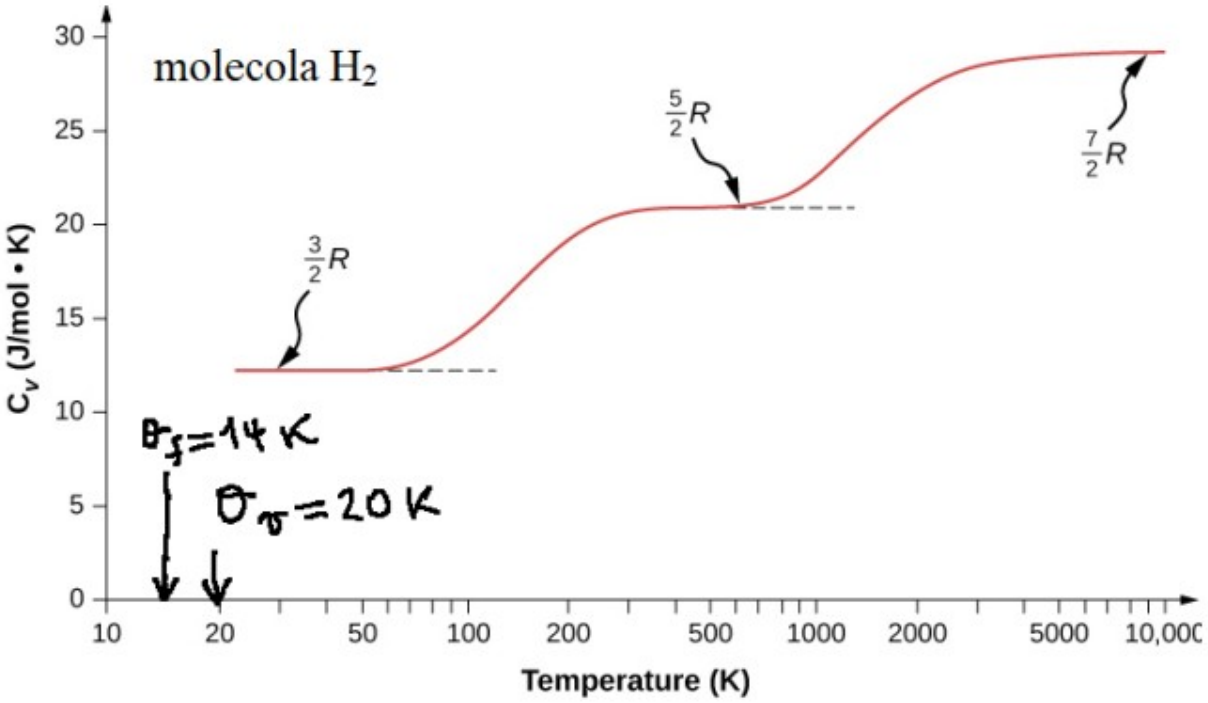
Cosa succede se si considerano anche i gradi di libertà dovuti ai termini quadratici che compaiono nella componente vibrazionale dell'energia? Vediamo subito che, trattando l'energia vibrazionale come somma di un contributo cinetico e uno elastico otteniamo

$$E = K + V = \frac{1}{2}\mu v^2 + \frac{1}{2} K \xi^2$$

K è la costante elastica della molla e ξ è lo spostamento rispetto alla posizione di equilibrio, mentre μ è la

[1] Possiamo riscrivere le energie rotazionali come $\varepsilon_{rot} = \frac{L^2}{2I}$, con L momento angolare. Il valore minimo non nullo si ha per $L^2 = \frac{h^2}{2\pi^2}$, con h costante di Planck. Sostituendo i valori numerici, si ottiene che per $I = I_A = I_B$ si ha $\varepsilon_{rot} \approx 100$ K, mentre per $I = I_C$ si ha $\varepsilon_{rot} \approx 10^6$ K. Quindi, per innescare il terzo grado di libertà rotazionale c'è bisogno di una grande quantità di energia (milioni di Kelvin, corrispondenti a decine di eV), ma a quel punto la molecola è completamente ionizzata, e quindi il valore di c_V torna a essere quello del gas monoatomico.

Essendo il sistema a due corpi costituito da due atomi con massa identica vale μ = m/2. Comunque notiamo che almeno teoricamente dovremmo avere altri due gradi di libertà indipendenti e dunque dovrebbe valere $f = 7$. Quindi quale valore dovrei considerare per calcolare il calore molare a volume costante? Per capirlo osserviamo il seguente grafico



Vediamo quindi che il calore molare a volume costante dipende dalla temperatura della molecola, ossia dall'energia del sistema. Notiamo inoltre che il suo valore varia in modo discontinuo tra $\frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R \, e \frac{7}{2}R$. La presenza di questi salti intorno ai 100 K e ai 1000 K può essere spiegata solo in ambito quantistico: i livelli di energia rotazionale e vibrazionale delle molecole sono infatti quantizzati, ossia assumono valori discreti e non continui come in meccanica classica. Abbiamo quindi uno spettro di valori energetici del genere:

$$\{\varepsilon_{rot,0}; \varepsilon_{rot,1}; \varepsilon_{rot,2}; \ldots\}$$

$$\{\varepsilon_{vib,0}; \varepsilon_{vib,1}; \varepsilon_{vib,2}; \ldots\}$$

Inoltre, in entrambi i casi esiste un valore minimo diverso da 0 $\varepsilon_{rot,0}$ e $\varepsilon_{vib,0}$ diverse da 0. Dunque, finché l'energia del sistema non raggiunge un certo valore soglia (che coincide a una temperatura di circa 100 K) i gradi di libertà rotazionali e vibrazionali rimangono congelati a 0 e pertanto $c_v = \frac{3}{2}R$.

Aumentando la temperatura si oltrepassa la soglia energetica rotazionale $\varepsilon_{rot,0}$ e si aggiungono 2 gradi di libertà rotazionali. Aumentando ulteriormente la temperatura si arriva a scongelare anche i gradi di libertà vibrazionali e si arriva a un valore di $f = 7$. Chiaramente non tutte le molecole del gas superano simultaneamente i valori soglia, ma solo la frazione della maxwelliana al di sopra di essi. Questo è il motivo per cui le due transizioni appaiono graduali nel grafico e non repentine.

GAS POLIATOMICI (cu' cazz è troppo difficile vedi note 5.8.2 su virtuale)

RELAZIONE DI MAYER

Abbiamo visto come la teoria di Einstein estesa permette di prevedere i valori di c_v in buon accordo con i risultati sperimentali. Ma cosa possiamo dire effettivamente di c_p? In primis differenziamo l'equazione di stato dei gas perfetti:

$pV = nR\theta \Rightarrow pdV + Vdp = nRd\theta \Rightarrow$ *$pdV = nRd\theta - Vdp$,* che sostituito nel primo principio mi permette di ottenere $\delta Q = dU + nRd\theta - Vdp = n(c_v + R)d\theta - Vdp$. A pressione costante $dp = 0$ e dunque $\delta Q = n(c_v + R)d\theta$.

Per definizione ho $c_p \equiv \frac{1}{n}\left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p = c_v + R$ (derivando ciò che ho ottenuto precedentemente).

La relazione $c_p - c_v = R$ prende il nome di ***Relazione di Mayer***

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

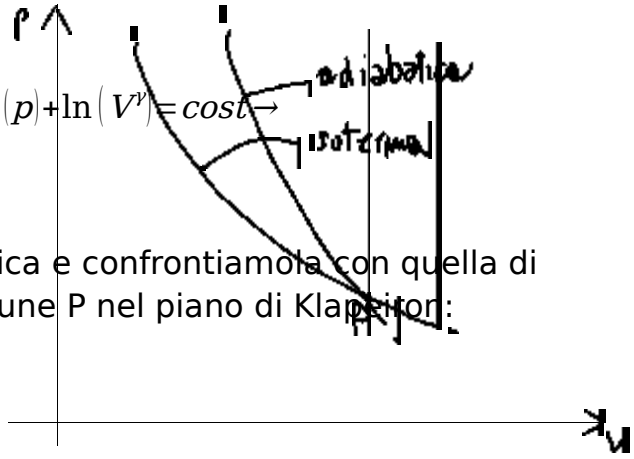
Il nostro obiettivo ora è quello di trovare la legge che descrive le trasformazioni adiabatiche quasi statiche per un gas perfetto. In generale si ha che $\delta L = pdV$ e che, per un gas perfetto, $dU = nc_v d\theta$.

Inoltre, precedentemente abbiamo ricavato la relazione $\delta Q = nc_p d\theta - Vdp$. Sapendo che $\delta Q = 0$ otteniamo il sistema di equazioni:

i) $nc_v d\theta = -pdV$
ii) $nc_p d\theta = Vdp$

$$\frac{dp}{p} = -\gamma\frac{dV}{V}$$

Considerando che γ è costante in un ampio intervallo di temperature integro e ottengo:



$$\int \frac{dp}{p} = -\gamma \int \frac{dV}{V} \rightarrow \ln(p) = -\gamma \ln(V) + cost \rightarrow \ln(p) + \ln(V^{\gamma}) = cost \rightarrow$$

$$p\,V^{\gamma} = cost$$

Studiamo ora la pendenza di un'adiabatica e confrontiamola con quella di un'isoterma passante per un punto comune P nel piano di Klapeiron:

Grafico a destra:

$p = \text{cost}\, V^{-\gamma} \Rightarrow$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = -\gamma cost\, V^{-\gamma-1} = -\gamma \frac{p}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{isot}} = \frac{-p}{V} < -\gamma \frac{p}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{adiab}}$$ in quanto γ è sempre maggiore di 1 per

Le corrispondenti equazioni adiabatiche quasi statiche relative alle coppie di variabili indipendenti (θ,V) e (θ,p) si possono ottenere dall'equazione di stato ottenuta precedentemente:

$$\theta\, V^{\gamma-1} = cost$$

$$\theta_p{}^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost}$$

Queste relazioni mettono in luce come sia possibile raffreddare o riscaldare un gas senza bisogno di sorgenti termiche: per esempio, nell'espansione adiabatica il lavoro avviene a spese dell'energia

interna e come conseguenza il gas si raffredda. Si ricordi anche che queste equazioni sono valide per ogni gas, l'unica cosa che cambia è il valore di γ.

LAVORO ADIABATICO

Calcoliamo ora il lavoro compiuto da un gas perfetto durante una compressione/espansione adiabatica quasi statica:

$L_{if} =$

$$\int_i^f pdV = \int_i^f cost * V^{-\gamma} dV = \frac{cost}{1-\gamma}\left[V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma} \right] = \frac{1}{\gamma-1}\left(p_i V_i - p_f V_f\right) = \frac{nR(\theta_i - \theta_f)}{\gamma-1} = \frac{nR(\theta_i - \theta_f)}{(c_p - c_V)c_V = n c_V(\theta$$

Si poteva ricavare più velocemente partendo direttamente dal primo principio e imponendo $\delta Q = 0$:

$Q = 0 = L_{if} + \Delta U \Rightarrow L_{if} = U_i - U_f = nc_v(\theta_i - \theta_f)$

Seguentemente è riportato uno schema delle trasformazioni quasi-statiche:

- espansione: $L > 0 \Rightarrow \theta_i > \theta_f \Rightarrow$ il gas si raffredda;
- compressione: $L < 0 \Rightarrow \theta_i < \theta_f \Rightarrow$ il gas si riscalda;
- espansione libera: $L = 0 \Rightarrow \theta_i = \theta_f$

ESPANSIONE ADIABATICA DELL'UNIVERSO

L'evoluzione dell'Universo può essere analizzata anche dal punto di vista della termodinamica classica. Supponiamo che l'Universo sia, su larga scala, omogeneo e isotropo, e consideriamo un piccolo volume V contenente un certo fluido cosmico (che può rappresentare materia ordinaria oppure radiazione). In un universo in espansione, anche questo volume si espande nel tempo, e la densità energetica $\rho = \frac{U}{V}$ (con U energia interna) varia seco

Ci si arriva imponendo la regola di derivazione del quoziente e $U = \rho V$

$$d\rho = d\left(\frac{U}{V}\right) = \frac{dU}{V} - \rho\frac{dV}{V}$$

Se l'espansione è adiabatica, come previsto per il nostro Universo, vale $dU = -pdV$, quindi:

$$d\rho = -(p+\rho)\frac{dV}{V}$$

È importante notare che non è il fluido stesso ad espandersi, ma lo spazio ∈ cui esso è contenut

$a(t)$, che esprime l'evoluzione delle distanze tra due punti nel tempo. Se il volume iniziale aveva un raggio r_0, allora dopo un tempo t, il raggio sarà $r(t) = a(t)r_0$, e quindi il volume:

$$V(t) = \frac{4}{3}\pi[a(t)r_0]^3 \quad Da\ cui: \frac{dV}{V} = 3\frac{da}{a} \quad Sostituendo\ e\ dividendo\ per\ dt:$$

$\dot{\rho} = -3(p+\rho)\frac{\dot{a}}{a} = -3(p+\rho)H \quad dove\ H = \frac{\dot{a}}{a}$ è la **costante di Hubble**. Questa è una delle *equazioni di Friedmann*, ricavate dalle equazioni di campo della *Relatività Generale* (*RG*). Dunque, partendo dalla *RG* si giunge alla conclusione che **l'Universo si espande in modo adiabatico**.

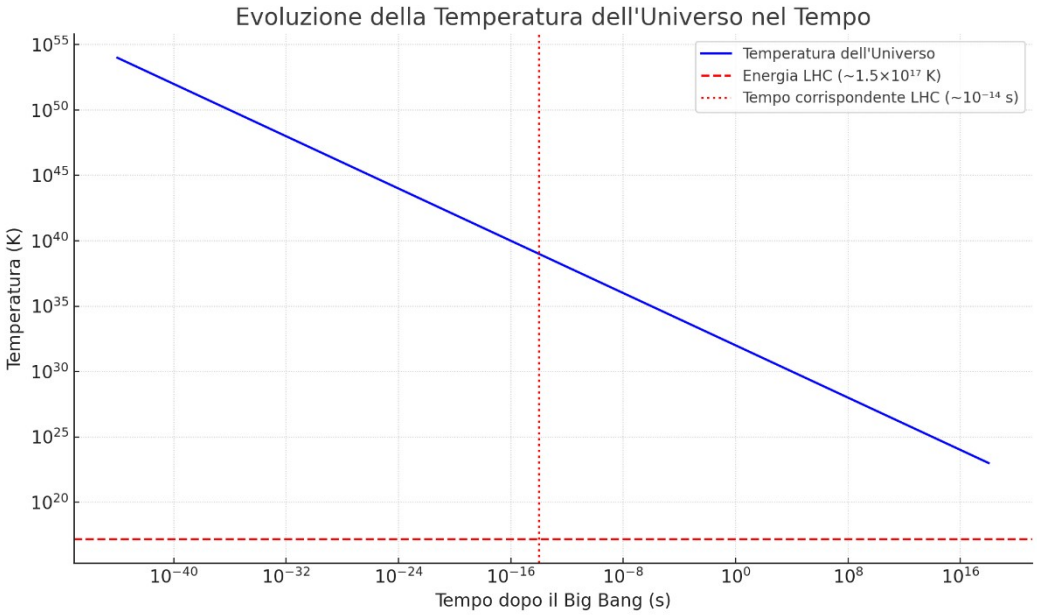
Conoscendo l'equazione di stato del fluido, ovvero $p = p(\rho)$, è possibile ricavare

sia la legge di evoluzione del fattore di scala $a(t)$, sia l'indice adiabatico γ. In particolare:

- Radiazione (es. fotoni): $a(t) \propto \sqrt{t}$, $\gamma = 4/3$
- Materia (es. barioni): $a(t) \propto \sqrt[3]{t^2}$, $\gamma = 5/3$

Per un'adiabatica quasi statica si ha: $\theta V^{\gamma-1}$ = costante
→ Radiazione: $\theta \sqrt[3]{V}$ = costante → θa = costante
→ Materia: $\theta \sqrt[3]{V^2}$ = costante → θa^2 = costante

In entrambi i casi, conoscendo $a(t)$, si può ricavare $\theta(t)$, cioè la storia termica dell'Universo.



Dal grafico si nota che la temperatura massima raggiunta in laboratorio, con l'LHC del CERN di Ginevra, è di circa 1.5×10^{17} K, corrispondente a un tempo cosmico di circa 10^{-14} secondi dopo il Big Bang.

Infine, si osserva che un Universo in espansione tende verso un raffreddamento progressivo, con la temperatura che si avvicina allo zero assoluto. Questo scenario è noto come la *'morte fredda'* dell'Universo.

TRASMISSIONE DEL CALORE

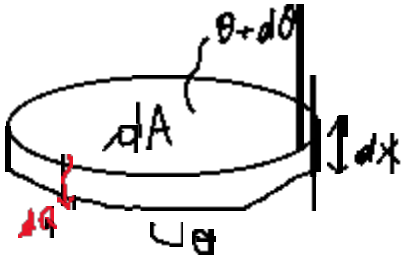
Abbiamo già definito il calore da un punto di vista formale come una quantità d'energia che ristabilisce il principio di conservazione dell'energia quando viene compiuto un lavoro non adiabatico. Ora vogliamo comprendere lo scambio di calore tra due corpi da un punto di vista prettamente microscopico: in assenza di lavoro termodinamico l'energia interna di una sostanza, e con essa la sua temperatura, può essere aumentata fornendo una certa quantità di calore. Noi però sappiamo che, dal punto di vista microscopico, la trasmissione di calore deve corrispondere a un trasferimento di energia cinetica tra due punti dello spazio, e questo può avvenire in diverse modalità che analizzo in seguito. Prima di illustrare le modalità di trasmissione del calore è importante precisare che essa è la fase transitoria che avviene tra lo stato iniziale di contatto tra il nostro sistema e l'ambiente e la fase finale in cui i due raggiungono l'equilibrio termico: pertanto, mentre solitamente studiamo unicamente lo stato finale del sistema partendo dal tipo di trasformazione avvenuta e dalle variabili termodinamiche iniziali, in questo caso è necessario studiare il processo che permette al sistema di arrivare a tale stato finale e per tale motivo al posto delle classiche variabili macroscopiche vedremo ora comparire le "vecchie" variabili microscopiche, come il tempo.

CONDUZIONE

Si ha conduzione di calore quando non ci sono movimenti macroscopici della materia. Esattamente come per la conduzione elettrica, essa sfrutta la trasmissione di energia cinetica dovuta al movimento degli elettroni nella barra di conduzione[2].

La legge empirica di Fourier sintetizza il passaggio di calore per conduzione da un punto a un altro dello spazio. Consideriamo una superficie infinitesima di area dA e spessore dx di gas posta tra due regioni dello spazio di temperature θ e $\theta + d\theta$. La quantità di calore trasferita è:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -KdA\frac{d\theta}{dt}$$



[2] Nel modello a bande, la mobilità elettronica di un solido dipende dalla disposizione degli elettroni della banda di valenza rispetto a quella di conduzione: gli elettroni sono fermioni e pertanto tendono ad impilarsi da un punto di vista energetico l'uno sull'altro fino a costituire delle bande energetiche. Se alcuni elettroni della banda di valenza si trovano energeticamente sovrapposti a quelli della banda di conduzione (se non completamente riempita) possono transitarvi e trasferire energia cinetica e carica all'interno del materiale

In altri termini la potenza è direttamente proporzionale alla superficie e al gradiente termico. Il segno meno indica che il calore è trasferito dalla zona più calda a quella più fredda. La costante *K* è la conducibilità termica e dipende non solo dal materiale e dalla sostanza, ma anche dalla temperatura a cui si trovano le due superfici. Un importante esempio è il valore della conducibilità termica dell'aria $k_{aria} \approx 0{,}02\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

ES_1: *CONDUTTORE CON GEOMETRIA PLANARE POSTO TRA DUE TERMOSTATI*

Si pensi ad una finestra che deve isolare tra l'ambiente esterno e l'ambiente interno. Essendo il flusso di calore costante, lo è anche il gradiente termico. Integrando l'equazione di Fourier nello spessore interno d si ottiene:

$P = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{kA(\theta 1 - \theta 2)}{d} = HA(\theta 1 - \theta 2)$, dove si è indicata con $H = \frac{k}{d}$ la conduttanza termica. Si può facilmente dimostrare che per n corpi conduttori in serie, ciascuno caratterizzato dalla sua conduttanza H_i, la conduttanza totale vale:

$\frac{1}{H} = \sum_{1}^{n} \frac{1}{H_i}$. Ciò è ad esempio utile quando si deve progettare una finestra coibentante composta da spessori di diversi materiali (ad esempio alluminio-aria-alluminio). È interessante osservare come il corpo conduttore non è all'equilibrio termico, ma è comunque in uno stato termodinamico ben definito. Il sistema è in uno stato stazionario[3], ovvero la temperatura è localmente ben definita e indipendente dal tempo, ma dipende dalla posizione all'interno del corpo: $\theta = f(x)$ e non $\theta = f(x, t)$. In questo caso particolare, la temperatura decresce linearmente da θ_1 (sulla superficie a contatto con termostato caldo) fino a θ_2 (sulla superficie a contatto col termostato freddo).

CONVEZIONE

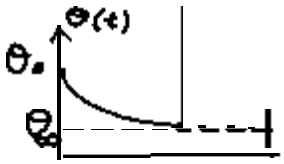
Il fenomeno di convezione all'interno dei fluidi comporta lo spostamento di materia. Si pensi al riscaldamento di una stanza mediante l'uso di un termosifone: l'aria a contatto diretto col termosifone si riscalda per conduzione e dunque si espande diminuendo la propria densità; per il principio di Archimede sale, scambiandosi con porzioni d'aria più fredde e dense: a questo punto nuove porzioni d'aria fredda entrano a contatto diretto col termosifone e si scaldano per conduzione. Questo processo ciclico permette al termosifone di riscaldare l'aria in una stanza. Questo fenomeno estremamente complesso può essere spiegato dalla legge empirica di Newton

[3] Il caso non-stazionario (in cui la temperatura può cambiare nel tempo) è molto più complesso, e viene trattato nell'ambito dell'equazione del calore: $\nabla^2 \theta = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial \theta}{\partial t}$ dove $\nabla^2 \theta$ è il laplaciano della temperatura, ovvero la somma delle derivate seconde rispetto alle coordinate spaziali, ρ è la densità del materiale e *c* il suo calore specifico (la costante $\alpha = \frac{\rho c}{k}$ è chiamata diffusività termica).

$$\frac{\delta Q}{dt} = h\, dA(\theta - \theta_\infty)$$

dove la temperatura θ è la temperatura della sorgente, mentre θ_∞ è la temperatura dell'ambiente circostante. Il coefficiente h è chiamato coefficiente di trasferimento termico e dipende, oltre che dalla temperatura, dalla geometria del problema. La convezione può anche essere forzata per velocizzare lo spostamento di energia termica, come per l'asciugacapelli. Ricaviamoci adesso la funzione che lega temperatura e tempo *θ(t):*

$C = \frac{\delta Q}{d\theta} = ¿\, \frac{\delta Q}{dt} = \frac{C d\theta}{dt} = C\frac{d}{dt}\Delta\theta < 0$ dove $\Delta\theta \equiv \theta(t) - \theta_\infty$.



Imponendo ora $\frac{d}{dt}\Delta\theta = \frac{-hA}{C}\Delta\theta$ si ottiene $\Delta\theta(t) = \Delta\theta(0)\cdot e^{\frac{-hA}{C}\cdot t}$, ossia

$$\theta(t) = \theta_\infty + \left[\theta(0) - \theta_\infty\right] e^{\frac{-hA}{C}\cdot t}$$

Pertanto, otteniamo una legge di raffreddamento esponenziale.

IRRAGGIAMENTO

È la forma di trasporto di calore mediante onde elettromagnetiche; perciò, può avvenire anche nel vuoto – per questo motivo è la forma di trasmissione di calore più comune in tutto l'universo –. Un'onda elettromagnetica di frequenza ν d di lunghezza d'onda $\lambda = c/\nu$ trasporta un'energia pari a

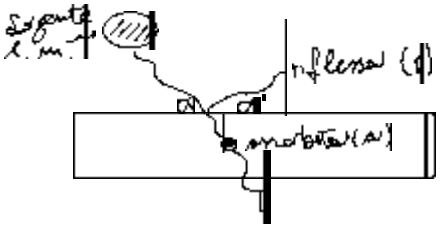
$$E = h\nu$$

dove h ≈ 6,67 · 10^{-34} Js è la costante di Planck. La potenza irraggiata segue la legge di *Stefan – Boltzmann*

$$\frac{\delta Q}{dt} = \varepsilon\sigma A\,\theta^4$$

con σ ≈ 5,67 · 10^{-8} W $m^{-2}K^{-4}$, A è l'area della superficie della sorgente, θ la sua temperatura e ε è l'emissività, un parametro definito tra 0 e 1 che indica quanto il corpo sia approssimabile ad un corpo nero (è un corpo nero se ε = 1). Ma cos'è un corpo nero?

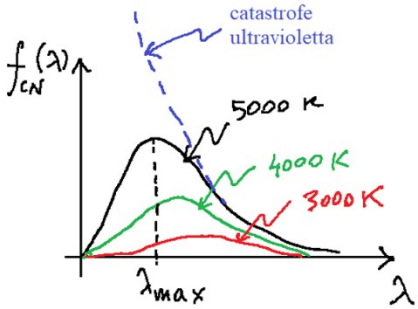
Consideriamo un corpo fisico irradiato da onde elettromagnetiche: esso può rifletterle, assorbirle o trasmetterle. Definisco quindi come riflettanza r(λ,α) la probabilità che il corpo rifletta l'onda, assorbanza *a*(λ,α) la probabilità che la assorba e trasmittanza *t*(λ,α) la probabilità che la trasmetta.



Osserviamo che tali proprietà dipendono (oltre che dalle caratteristiche geometriche della superficie del corpo) dalla lunghezza d'onda della radiazione e dall'angolo di incidenza. Notando che le tre probabilità caratterizzano completamente la totalità degli eventi abbiamo $r+a+t=1$. Per un corpo nero la probabilità di assorbire una radiazione è il 100%, ossia il corpo nero è un corpo fisico ideale in grado di assorbire completamente le onde elettromagnetiche dalle quali è irradiato. Pertanto, per un CN si ha un'assorbanza *a* pari a 1.

Per la legge di Kirchhoff l'emittanza – ovvero la radiazione che viene riemessa – è l'assorbanza integrata su tutto l'angolo solido del corpo fisico, per ogni corpo fisico e non unicamente per i corpi neri. In altre parole ciò vuol dire che la radiazione assorbita a una certa lunghezza d'onda λ e temperatura θ, dopo un certo intervallo di tempo t viene riemessa. Per un corpo nero è stato verificato sperimentalmente che tutta la radiazione riemessa segue lo spettro

$$f_{CN}(\lambda)=\frac{c_1}{\lambda^5\left(e^{\frac{c_2}{\lambda\theta}}-1\right)}$$

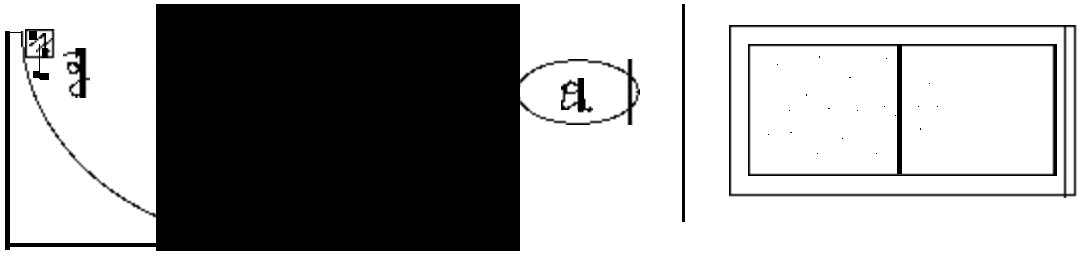


dove c_1 e c_2 sono costanti. Il significato fisico della funzione di Planck $f_{CN}(\lambda)$è che l'integrale su tutto lo spettro fornisce l'energia totale per unità di superficie e di tempo e dà come risultato proprio $\int f_{CN} d\lambda = \sigma \theta^4$.Inoltre derivandola e studiandone il segno si trova che il valore in cui la derivata prima si annulla è il punto di massimo della funzione, ossia la lunghezza d'onda alla quale corrisponde il valore massimo dello spettro, ossia il corpo emette la massima quantità di radiazione di lunghezza d'onda λ_{max}. Da ciò si ricava anche la legge di Wien $\lambda_{MAX}\theta = cost \approx 2{,}9 \cdot 10^{-3}\, m \cdot K$

Definiamo ora l'emittanza spettrale di un certo corpo fisico $\varepsilon(\lambda) = \frac{f(\lambda)}{f_{CN}(\lambda)}$come il rapporto tra la quantità di radiazione emessa dal corpo e quella che emetterebbe un corpo nero alla stessa lunghezza d'onda.

SECONDO PRINCIPIO

In precedenza, abbiamo analizzato e studiato alcuni sistemi termodinamici come il blocco che scivola con attrito su una rampa per effetto gravitazionale, due corpi a contatto termico che raggiungono l'equilibrio termico, un gas perfetto libero di espandersi adiabaticamente...



$Q - L = \Delta U + \Delta V$ $\qquad$ $Q = \Delta U$ $\qquad$ $Q = L = \Delta U = 0$ J

Per ognuno dei tre esempi proposti abbiamo applicato il primo principio della termodinamica; notiamo che il primo principio non vieta che tali trasformazioni non vengano ripercorsi, spontaneamente, nel verso opposto: basterebbe cambiare i segni in ogni termine di tali equazioni e non si riscontrerebbe alcuna contraddizione logico-matematica. Eppure, empiricamente è facile vedere come il blocco di legno non ripercorra al contrario la rampa sconfiggendo la forza di gravità convertendo parte della sua energia interna in energia potenziale; nel secondo caso non vediamo mai il corpo freddo spendere parte della sua energia interna per riscaldare il corpo caldo, e nel terzo non vediamo mai un gas comprimersi spontaneamente mantenendo tutte le variabili in gioco nulle. Dunque, queste applicazioni "inverse" del primo principio non incorrono in fallacie logico-matematiche, ma in natura tali eventi avvengono in un'unica direzione. Si può quindi ipotizzare che tale asimmetria temporale sia dovuta a delle leggi fondamentali che descrivono microscopicamente la realtà: che sia meccanica classica, meccanica quantistica o relatività generale. Ci accorgiamo però che sono tutte invarianti rispetto all'operatore $T: t \to -t$, come per esempio la seconda legge della dinamica $F = m\frac{d^2x}{dt^2}$ o l'equazione di Schrödinger in ambito quantistico.

L'esistenza di questa "freccia macroscopica del tempo" è un importante constatazione fisica che prende il nome di *paradosso di Loschmidt*. E non solo è paradossale, ma anche evidente: basti pensare al video di un uovo rotto per terra che si ricostruisce e vince la forza di gravità e l'attrito viscoso per salire su un tavolo. Chiunque penserebbe che è un video modificato e riprodotto al contrario, in un certo senso seguendo l'operatore T citato precedentemente. Perché le particelle che costituiscono l'uovo e l'ambiente che lo circonda, una volta arrivati allo stato finale in cui esso è frantumato sul suolo, non invertono il verso dei propri vettori velocità fino a ritornare allo stato inziale? Per spiegarlo bisogna introdurre i concetti di *reversibilità e irreversibilità macroscopica* di una trasformazione termodinamica: una trasformazione termodinamica, da uno stato A a uno stato B, è detta reversibile se è possibile eseguire la trasformazione termodinamica inversa da B ad A riportando sia il sistema che l'ambiente nello stato iniziale. La condizione di dover riportare l'ambiente allo stato inziale rende tali trasformazioni impraticabili: difatti è sempre possibile riportare un sistema termodinamico dallo stato finale a quello iniziale, ma solo grazie ad opportune modifiche all'ambiente che lo circonda. La freccia macroscopica del tempo osservata empiricamente di cui abbiamo parlato finora ci conduce a postulare che ogni trasformazione termodinamica nel nostro universo sia irreversibile. Vedremo che, nonostante la trasformazione reversibile rimanga un concetto teorico ideale, in alcune condizioni è possibile eseguire una trasformazione termodinamica prossima ad una reversibile. Per esempio, alcune trasformazioni che approssimano le reversibili sono le quasi-statiche che avvengono senza attriti.

Un altro modo per rivedere il problema è ragionare sull'origine delle forze dissipative: esse sono tutte forze non conservative che hanno origine a partire dalle forze fondamentali, (principalmente sono interazioni elettromagnetiche) le quali sono conservative. La risoluzione di questo problema – paradosso fisico è ancora oggi un dibattito aperto e interessante. Come vedremo in seguito la termodinamica statistica, insieme ad opportune considerazioni relative al nostro universo, fornisce una valida argomentazione. D'altro canto, la termodinamica classica è in grado di fornire gli strumenti quantitativi per caratterizzare l'evoluzione dei sistemi fisici mediante una funzione di stato chiamata *Entropia.*

MACCHINE TERMICHE E CONVERSIONE CALORE – LAVORO

Per risolvere il paradosso di cui abbiamo parlato in precedenza ci si può chiedere se sia possibile, almeno idealmente, convertire *interamente* il calore prelevato da una sorgente in lavoro termodinamico. Abbiamo già visto che tramite le trasformazioni termodinamiche il lavoro termodinamico compiuto dal sistema si trasforma in calore. Se fosse possibile anche la conversione inversa allora sarebbe in un certo senso rendere reversibili tutte le trasformazioni termodinamiche. Apparentemente sembra di sì: basti considerare un sistema in cui del gas è contenuto in un pistone a contatto termico con una sorgente (termostato a una certa temperatura θ) che si espande in modo quasi statico. Essendo a contatto con la sorgente, la temperatura del sistema non varia nel tempo e vale quindi $d\theta = 0 \Rightarrow dU = 0$. Vale pertanto, per il primo principio, δQ = δL: quando il gas avrà finito di espandersi ($p^{est} = p^{\int \dots}$) allora avremo realizzato una trasformazione termodinamica in cui tutto il calore prelevato dalla sorgente sarà stato convertito in lavoro (usato per sollevare il peso del pistone). Notiamo però che tale sistema è incredibilmente limitato: se lo si volesse riutilizzare dovremmo spendere la stessa quantità di lavoro convertita in precedenza per riportare il sistema a uno stato iniziale: se si riporta il sistema allo stato iniziale si ottiene una trasformazione complessiva in cui $Q = L = 0\ J$, ossia tale macchina non produce lavoro utile. Da questa osservazione empirica si giunge alla constatazione fisica che una macchina termica, per produrre lavoro utile, deve operare secondo un ciclo, o, equivalentemente, secondo una trasformazione ciclica. Ricordando inoltre che nell'esempio precedente abbiamo trascurato gli attriti e le forze dissipative, il lavoro compiuto dal sistema non sarebbe semplicemente nullo, ma addirittura minore o uguale di 0. Otteniamo quindi

$$L_{andata} = Q - \left| Q_{attrito} \right|$$

$$L_{ritorno} = -Q - \left| Q_{attrito} \right|$$

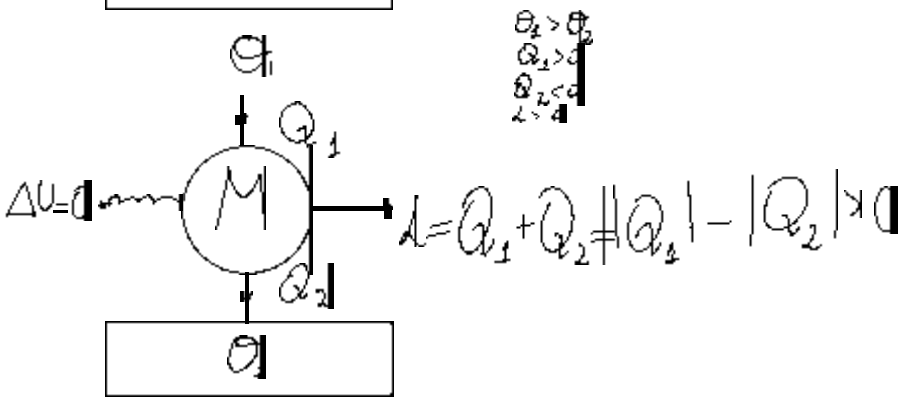
$$L_{TOT} = L_a + L_r = -2\left| Q_{attrito} \right| \leq 0$$

$$Q = L \leq 0\ J$$

Ne concludiamo che per una macchina isoterma che riceve calore da una sola sorgente il lavoro prodotto è sempre minore o uguale di 0 joule: dunque non solo non produce lavoro utile (nel caso reversibile ideale), ma richiede lavoro per operare (inutilmente). Questa impossibilità pratica viene elevata a principio e prende difatti il nome di secondo principio della termodinamica:

"Realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico obbiettivo sia quello di convertire interamente il calore assorbito da un unico serbatoio è impossibile"

Questo enunciato prende il nome di enunciato *Kelvin – Planck* e costituisce una delle formulazioni del secondo principio. Come si collega l'enunciato alla conversione del calore fornito da una sorgente al lavoro compiuto dal sistema? L'enunciato in altri termini afferma che è impossibile realizzare una macchina termica (un sistema che genera lavoro utile mediante un ciclo di trasformazioni) che assorbe calore da un'unica sorgente. Nel piano di klapeiron, un ciclo termodinamico che coinvolge un'unica isoterma ha necessariamente area nulla (lavoro generato nullo). Vediamo di seguito come dovrebbe essere costruita una macchina termica minimale:

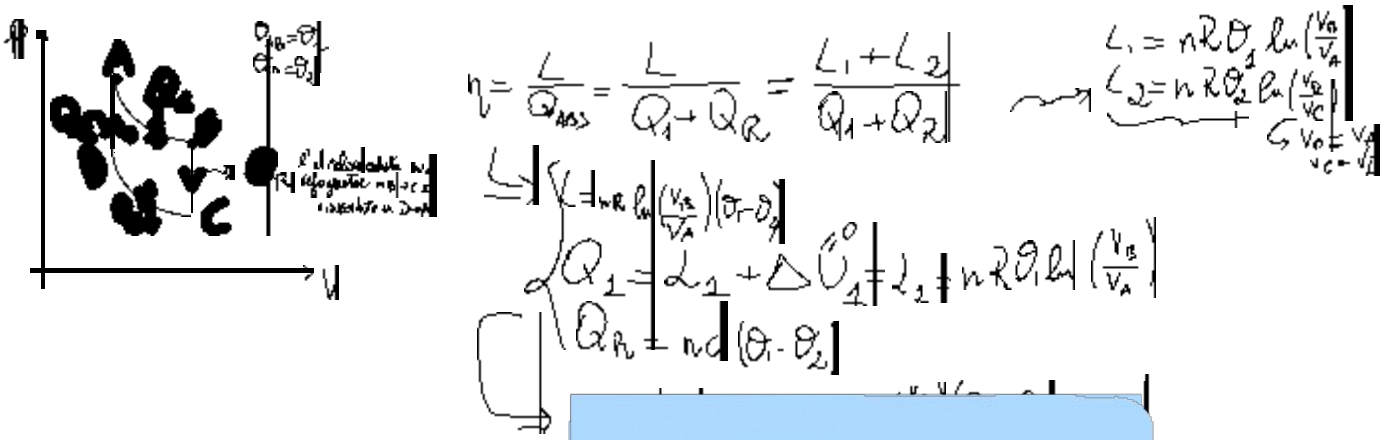


Secondo questa formulazione, il secondo principio sancisce l'impossibilità di realizzare il cosiddetto moto perpetuo. Se quindi il primo principio sancisce l'impossibilità di produrre lavoro dal nulla – è necessaria una controparte di calore o energia interna – il secondo principio sancisce l'impossibilità di generare ipoteticamente lavoro "infinito" sfruttando un'unica sorgente: difatti sono necessarie almeno una sorgente calda e una fredda affinché la macchina termica produca lavoro utile e pertanto una parte del calore che *M* assorbe dal serbatoio caldo è destinata a essere ceduta al serbatoio freddo ed è per questo "sprecata". Perciò viene introdotto un nuovo parametro termodinamico per descrivere una macchina termica, *l'efficienza* o *rendimento*

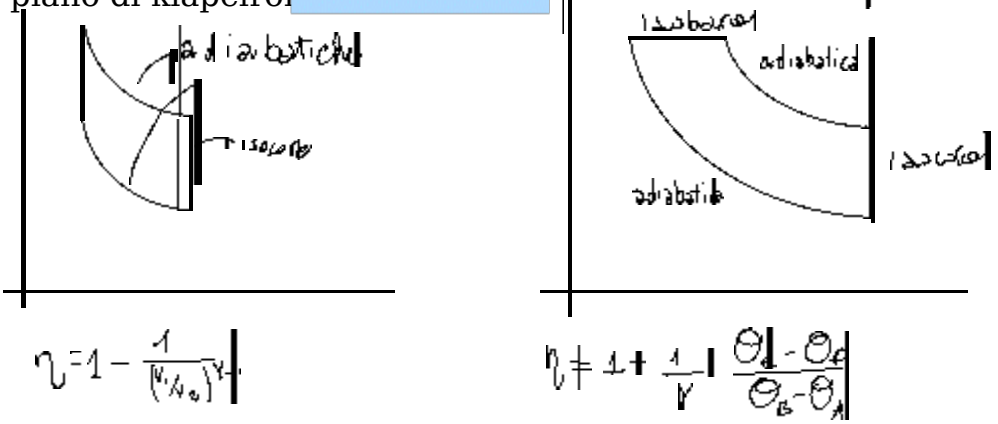
$$\eta \equiv \frac{L}{Q_{\text{¿|}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \left|\frac{Q_2}{Q_1}\right| < 1\ \text{¿}}$$

Nel caso di macchine politermiche – più sorgenti – il rendimento è semplicemente uguale al rapporto tra il lavoro utile compiuto dal sistema e il calore assorbito dalle sorgenti calde. Tra le

varie macchine, famose sono il ciclo di Stirling, il ciclo Otto e il ciclo Diesel: il ciclo di Stirling sfrutta due isoterme e due isocore nel seguente ordine:



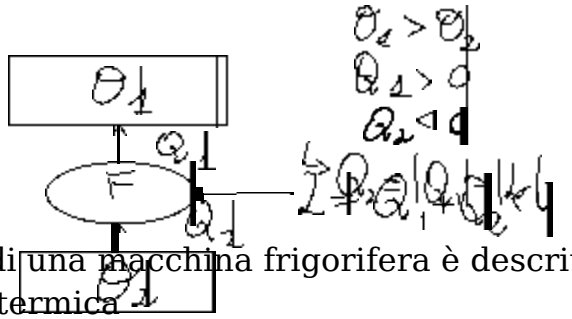
Per quanto riguarda gli altri due i diagrammi nel piano di klapeiron



Macchine Frigorifere: Oltre all'impossibilità di convertire interamente il calore prelevato da un serbatoio in lavoro utile, si verifica anche un'ulteriore impossibilità pratica, anch'essa elevata a principio

> *"È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia trasferire calore da un corpo freddo a un corpo caldo"*

Questo enunciato in realtà esprime lo stesso concetto del secondo principio della termodinamica ma da un punto di vista differente, e prende il nome di enunciato di Clausius. In altri termini esso afferma che, affinché una macchina termica frigorifera prelevi un certo quantitativo di calore Q_2 d< un serbatoio freddo per cederlo a uno caldo deve cedere anche una quantità di calore aggiuntiva pari all'energia utilizzata ($Q_2 + L$)

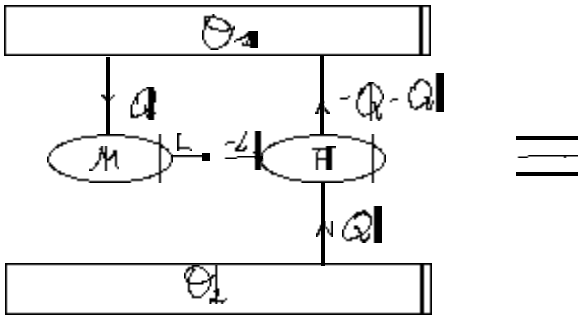


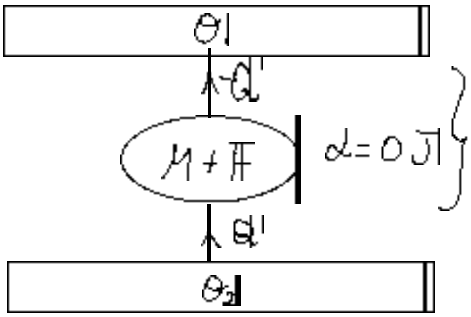
L’efficienza di una macchina frigorifera è descritta dal coefficiente di prestazione termica

$$\omega \equiv \frac{Q_2}{L} = \frac{Q_2}{|Q_1| - |Q_2|}$$

Il coefficiente è tanto elevato quanto piccola è la quantità di lavoro a parità di calore trasferito. Si può dimostrare l’equivalenza logica dei due enunciati: consideriamo la nostra tesi K-P ⇔ C. Essa è vera se è vera la contronominale, ossia se ¬ (K-P) ⇔ ¬ C.

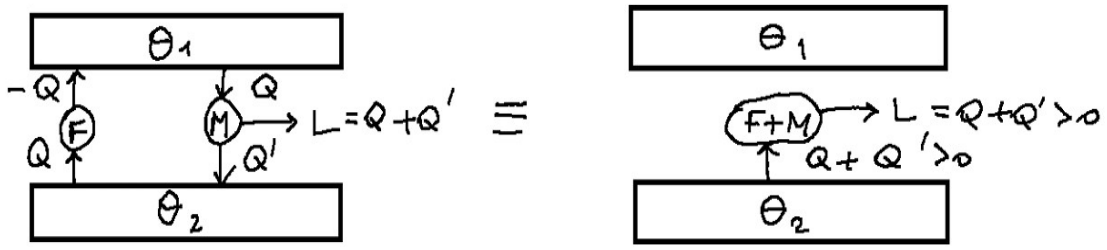
=>) Costruisco un sistema contenente una macchina termica che viola Kelvin Planck e una frigorifera che segue l’enunciato di Clausius





Partendo da una situazione in cui viene violato KP e seguito C si giunge a un sistema che trasferisce interamente un certo calore Q’ da una sorgente fredda a una calda

<=) Costruisco un sistema contenente una macchina termica che segue K-P e una frigorifera che viola Clausius



In questo caso si parte da un sistema che usa una frigorifera che trasferisce un calore Q da un serbatoio freddo a uno caldo senza usare lavoro e una termica che segue KP e si ottiene un sistema equivalente che assorbe calore positivo da una sola sorgente e lo restituisce interamente come lavoro utile, violando KP.

Teorema di Carnot

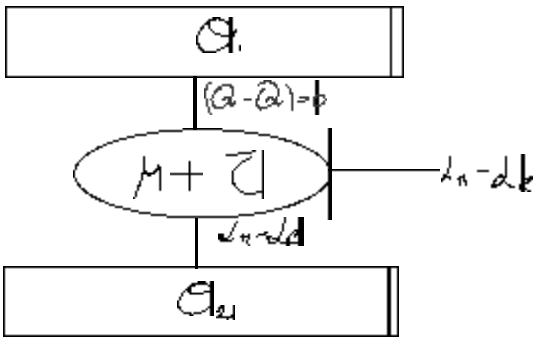
Consideriamo un ciclo termodinamico che operi con due serbatoi termici a temperature θ_1 e θ_2 con $\theta_1 > \theta_2$. L'unico modo affinché tale ciclo sia reversibile è che sia costituito da due isoterme e due adiabatiche alternate tra loro. Tale ciclo è chiamato *ciclo di Carnot* (CDC) e la macchina che opera

mediante tale ciclo è detta *macchina di Carnot* (MDC). Enuncio e dimostro seguentemente il *Teorema di Carnot:*

"Il rendimento di una macchina termica che opera tra o con due serbatoi termici a temperatura diversa sarà sempre inferiore a quello della corrispondente macchina di Carnot"

Dimostrazione:

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una macchina termica generica e una macchina di Carnot, entrambe operanti tra due sorgenti a temperature θ_1 e θ_2. Dal momento che la macchina di Carnot (e solo lei) opera mediante un ciclo di trasformazioni reversibile, è possibile sostituire la macchina di Carnot con la macchina frigorifera di Carnot: se quindi in precedenza avevamo che M e C assorbivano un certo calore Q da θ_1, producevano rispettivamente un lavoro utile L_M e L_C e cedevano a θ_2 rispettivamente Q – L_M e Q – L_C, ora il sistema M+(¬ C) non assorbe calore da θ_1 (complessivamente Q + (-Q)) ed è così schematizzabile:



Pertanto, essendoci un sistema a contatto termico con un solo serbatoio e generante un lavoro utile pari al calore assorbito da tale serbatoio, per il secondo principio della termodinamica secondo Kelvin-Planck, il lavoro generato dalla macchina deve essere negativo o nullo, ossia vale

$L_M \leq L_C$

Dividendo entrambi i membri per il calore assorbito Q si ottiene

$\eta_M \leq \eta_C$

c.v.d.

Commenti: Nel passaggio C → C sono stati invertiti i segni δQ → -δQ in quanto i processi sono reversibili (e dunque non dissipativi), pertanto per ogni step infinitesimo percorso nel verso opposto la macchina restituisce all'ambiente esattamente quanto assorbito in precedenza. • Si presti attenzione al segno di disuguaglianza, che avrà importanti conseguenze, e che nasce dall'aver postulato che tutti i processi naturali siano irreversibili. • La dimostrazione appena discussa vale solo per macchine generiche bitermiche. Più avanti dimostreremo che il TDC vale anche per qualunque macchina politermica, anche reversibile.

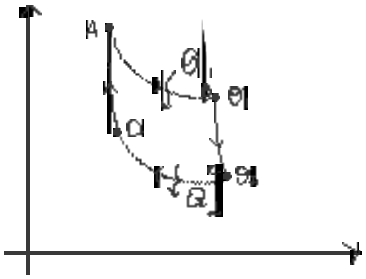
Molto importante è anche il suo corollario: "*Tutte le macchine termiche reversibili che operano tra gli stessi serbatoi hanno lo stesso rendimento*".

Dimostrazione: Siano C_1 e C_2 due MDC. Se usiamo il TDC considerando C_1 la macchina generica ($M \equiv C_1$), otteniamo: $M \equiv C_1 \rightarrow \eta_{C1} \leq \eta_{C2}$

Se invece consideriamo C_2 come la macchina generica ($M \equiv C_2$), otteniamo: $M \equiv C_2 \rightarrow \eta_{C2} \leq \eta_{C1}$ Chiaramente le due disuguaglianze $\eta_{C1} \leq \eta_{C2}$ e $\eta_{C2} \leq \eta_{C1}$ possono essere simultaneamente soddisfatte solo se $\eta_{C2} = \eta_{C1}$

c.v.d.

Calcoliamo ora il ***rendimento di una macchina termica di Carnot***:



$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$$A \rightarrow B: \Delta U = 0 \; ; \; Q_1 = L_{AB} = nR\theta_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

$$B \rightarrow C: Q = 0$$

$$C \rightarrow D: \Delta U = 0 \; ; \; Q_2 = L_{CD} = nR\theta_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

$$D \rightarrow A: Q = 0$$

Dunque, otteniamo $\eta = 1 + \dfrac{\theta_1 \ln\left(\dfrac{V_B}{V_A}\right)}{\theta_2 \ln\left(\dfrac{V_D}{V_C}\right)}$

Inoltre, BC e DA sono adiabatiche reversibili quindi

$$\theta_1 V_B^{\gamma-1} = \theta_2 V_C^{\gamma-1} ; \theta_2 V_D^{\gamma-1} = \theta_1 V_A^{\gamma-1} = ¿ \frac{V_B^{\gamma-1}}{V_A^{\gamma-1}} = \frac{V_C^{\gamma-1}}{V_D^{\gamma-1}} = ¿ \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

$$quindi\ vale \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -\ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) e\ pertanto\ si\ ottiene$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{\theta_1}{\theta_2} < 1$$

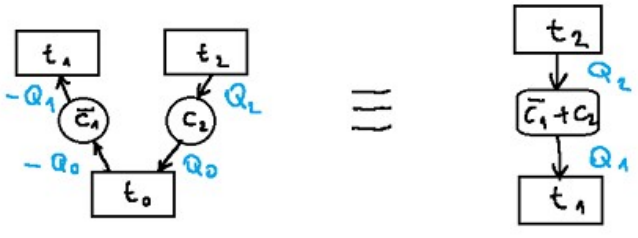
TEMPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA

Ricordiamo che finora abbiamo considerato la temperatura empirica θ misurata tramite un termometro che sfrutta l'espansione di un gas perfetto. Tale temperatura tuttavia è limitata perché il suo intervallo di definizione coincide con l'intervallo in cui è possibile effettuare la misura, ossia una temperatura maggiore a 0,65 K, punto minimo raggiunto con la pressione di vapore di $^3_{\square}He$. Per svincolarci da tale definizione è necessario sganciare la temperatura dalle variabili termometriche delle sostanze e definirla partendo dagli scambi di energia che avvengono tra sistemi sotto forma di calore. Per il corollario al TDC sappiamo che tutte le macchine bitermiche di Carnot hanno lo stesso rendimento η_R, che dipende solo dalle temperature dei termostati coi quali la macchina è a contatto. Inizialmente indicheremo simbolicamente le temperature dei due termostati t_1 e t_2. Quindi abbiamo

$\eta_R = 1 + \dfrac{Q_2}{Q_1} = funzione(t_1, t_2)\ ossia, \dfrac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2)$ con f funzione generica. Prendiamo ora due MDC C_1 e C_2 che lavorano rispettivamente tra t_0 e t_1 e t_0 e t_2, con $t_0 < t_{1,2}$. Se le due macchine cedono la stessa quantità di calore Q_0 al serbatoio t_0 allora abbiamo

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_2, t_0) \frac{Q_1}{Q_0} = f(t_1, t_0)$$

Dividendo membro a membro si ottiene $\dfrac{Q_1}{Q_2} = \dfrac{f(t_1, t_0)}{f(t_2, t_0)}$. Analogamente a quanto fatto in precedenza invertiamo una delle due MDC (nel nostro caso C_1)



Adesso valgono contemporaneamente $\frac{Q_1}{Q_2}=f(t_1,t_2)$ e $\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{f(t_1,t_0)}{f(t_2,t_0)}$

Dovendo poter ricondurre l'una all'altra, sapendo che t_0 è arbitrario, è sicuramente possibile fattorizzare la dipendenza di f da t_0, ossia

$$\frac{Q_1}{Q_2}=\frac{f(t_1,t_0)}{f(t_2,t_0)}=\frac{T(t_1)\,\psi(t_0)}{T(t_2)\,\psi(t_0)}=\frac{T(t_1)}{T(t_2)}$$

Possiamo quindi definire la temperatura $T \equiv T(t)$, ovvero scegliere le temperature come proporzionali ai calori scambiati. La temperatura di un generico corpo X, pertanto, può essere misurata utilizzando una macchina di Carnot che scambi calore col corpo X e con un opportuno sistema di cui si conosce la temperatura (e.g. acqua al punto triplo):

$$T_X = T_3\left|\frac{Q_X}{Q_3}\right|$$

Scegliendo infine $T_3 = 273{,}16$ K la nuova scala termometrica coinciderà esattamente con quella ideata in precedenza ma avrà un dominio di definizione esteso fino allo 0 assoluto. Si ribadisce che

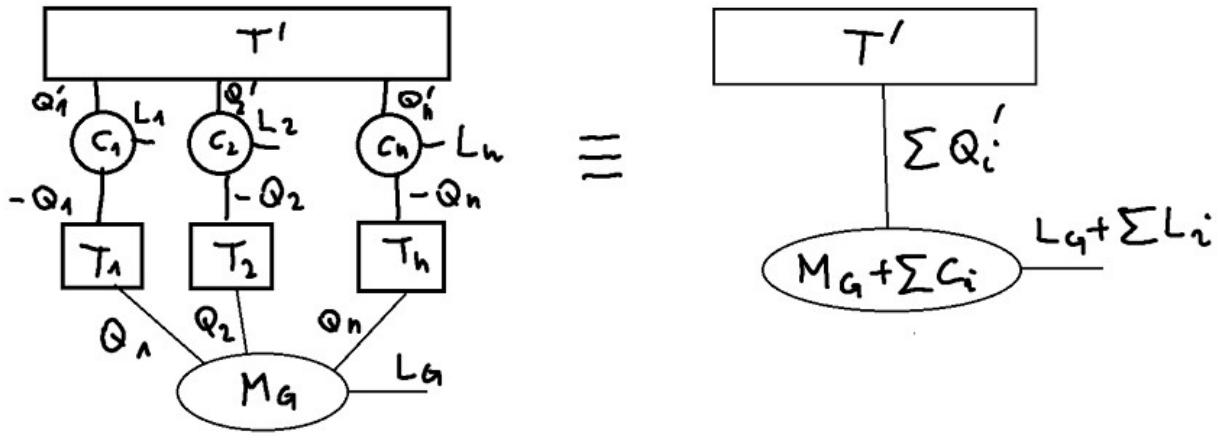
tale definizione prescinde dalla misura di variabili termometriche del termometro, ma solo a scambi di calore:

per la misura di questi ultimi, dipende dal tipo di macchina che si usa (con un calorimetro a ghiaccio si misura la massa di ghiaccio che si scioglie, oppure nei sistemi magnetici si misura il campo magnetico etc...).

Disuguaglianza di Clausius

Mettiamo a confronto il rendimento di una MDC e di una macchina generica: noi sappiamo che valgono $\eta_M = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ e $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Inoltre, essendo $\eta_M \leq \eta_C$ si ottiene $\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$ ossia,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

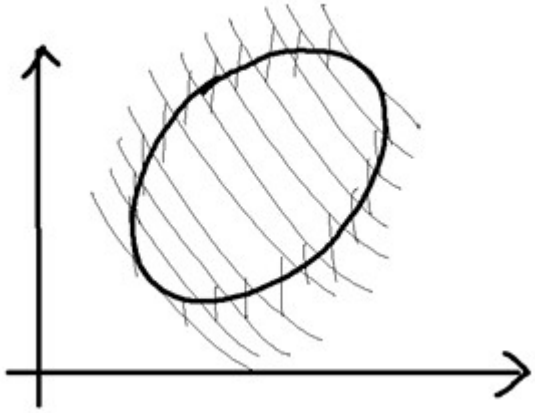


Dove il segno " = " vale solo se la macchina generica è reversibile. Si noti in aggiunta che la disuguaglianza vale anche per le macchine frigorifere. Generalizziamo ora la disuguaglianza per un sistema operante attraverso *n* termostati. A tale scopo consideriamo una macchina che scambia calore con n serbatoi che a loro volta assorbono calore da dai frigoriferi di Carnot tutti a contatto con un termostato a temperatura T'.

Per ogni macchina frigorifera di Carnot vale $\frac{Q_i'}{T'} = \frac{Q_i}{T_i} \rightarrow Q_i' = Q_i \frac{T'}{T_i}$. Inoltre, per Kelvin-Planck vale $\sum_{i=1}^{n} Q_i' \leq 0$. Unendo i due importanti risultati si ottiene

$$\sum_{1}^{n} Q_i \left(\frac{T'}{T_i} \right) = T' \sum_{1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \text{ SSE } \sum_{1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Adesso ipotizziamo di avere $n \rightarrow +\infty$ termostati. Il ciclo sarà ora schematizzabile come una curva continua:

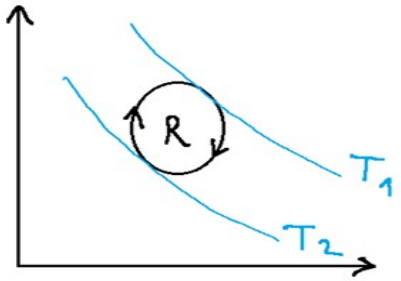


In tal modo è possibile sostituire la sommatoria con una serie o, meglio ancora, con un integrale chiuso:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Superiorità del Ciclo di Carnot:

Dimostriamo che una MDC operante con due soli serbatoi ha un rendimento più efficiente di una generica macchina termica reversibile operante tra i due serbatoi precedenti (macchine politermiche reversibili). Consideriamo quindi un generico ciclo operante tra due termostati a temperature $T_1 e T_2$



Essendo il ciclo reversibile per HP vale $\oint_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$. Inoltre, per la linearità dell'operatore integrale è possibile spezzare l'integrale chiuso nella somma tra l'integrale di linea di calore ceduto e quello di calore assorbito:

$$\oint_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f ¿\, \delta Q_{|¿| \vee \frac{¿}{T}} - \int_i^f \frac{|\delta Q_{ced}|}{T} = 0 ¿¿$$

Adesso osserviamo che, dal momento che il ciclo opera tra i due serbatoi $T \in (T_1, T_2)$

Pertanto per monotonia dell'integrale si può affermare $\int \delta Q_{\frac{|¿|}{T_1} < \int \delta \frac{Q_{¿}}{T} = \int \frac{\delta Q_{ced}}{T} < \int \frac{\delta Q_{ced}}{T_2} ¿} ¿¿$. Inoltre, essendo le temperature dei serbatoi costanti nell'integrazione, è possibile portarle fuori dall'integrale per linearità e concludere che

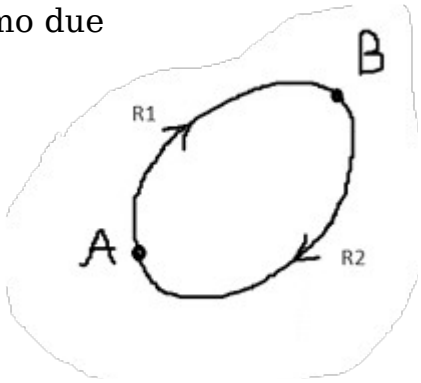
$$¿\, Q_a \vee \frac{¿}{T_!} < ¿\, Q_c \vee \frac{¿}{T_2} ¿¿$$

Riarrangiando i termini si può concludere $\frac{T_2}{T_1} < \left|\frac{Q_c}{Q_a}\right| \leq ¿\, 1 - \frac{T_2}{T_1} > 1 - \left|\frac{Q_c}{Q_a}\right|$ ossia:

$\eta_C > \eta_R$

ENTROPIA

Prendiamo un ciclo reversibile e su di esso consideriamo due generici punti A e B.



La disuguaglianza di Clausius per i cicli reversibili si trasforma in un'uguaglianza e vale $\oint_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$.

Inoltre, per additività del dominio di integrazione vale $\oint \frac{\delta Q}{T} = r_1 \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + r_2 \int_B^A \frac{\delta Q}{T} = r_1 \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - r_2 \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ perché r_2 è reversibile e perciò si può applicare l'operatore inverso $\delta Q - \delta Q$. Abbiamo quindi ottenuto la seguente uguaglianza:

$$\int_{r_1 A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{r_2 A}^{B} \frac{\delta Q}{T}$$

Ci siamo ricavati un' integrale che, dati due generici estremi di integrazione A e B, non dipende dal percorso scelto, ossia non dipende dalla linea di integrazione. Scrivendo quindi

$$\int_{RA}^{B} \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) = \Delta S$$

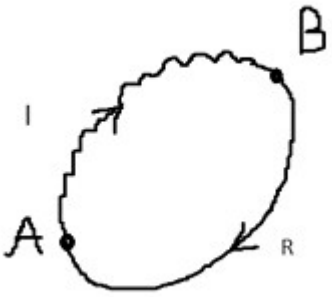
si ottiene una nuova funzione di stato S che prende il nome di *entropia*. Come ogni funzione di stato anche l'entropia è definita a meno di una costante additiva. Per definire tale funzione in un punto generico A si può iniziare l'integrazione da un estremo O in cui vale $S(O) = 0$ e scrivere

$$\int_{O}^{A} \frac{\delta Q}{T} = S(A) - S(O) = S(A)$$

Notiamo che A e B devono essere due stati reversibili in quanto la curva AB è reversibile e dunque è un insieme di microstati d'equilibrio. Possono in aggiunta essere utili le seguenti osservazioni:

- S è una grandezza estensiva essendo definita come un integrale;
- S si misura in J/K;
- S è additiva per linearità dell'integrale di linea, ossia dati due sistemi A e B vale S(A+B) = S(A) + S(B);
- Localmente S non è un differenziale esatto (δQ/T), ma $(\delta Q/T)_R$ lo è.

Cosa si può dire dell'entropia lungo un tratto irreversibile?



Per la disuguaglianza di Clausius e per l'additività dell'integrale vale:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{IA}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{RB}^{A} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Ossia, $\int_{IA}^{B} \frac{\delta Q}{T} < -\int_{RB}^{A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{RA}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$

$$\int_{IA}^{B} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S$$

Dove il primo membro è chiamato integrale di Clausius e il secondo è la variazione di entropia.

Se si considera il caso particolare in cui il ciclo sia adiabatico, ossia in cui il sistema sia isolato termicamente dall'ambiente, vale $\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = 0 \leq \Delta S$ e dunque $S(A) \leq S(B)$. Tale disuguaglianza costituisce il principio d'aumento d'entropia ed è considerata la formalizzazione matematica del II Principio della Termodinamica (tramite la doppia implicazione negata si può dimostrare l'equivalenza al principio di Kelvin – Planck).

Osservazioni:

- Ora sappiamo che un sistema – termicamente isolato – evolve spontaneamente verso lo stato S_{max}, compatibilmente con i vincoli esterni (energia, volume etc). Si pensi ad esempio cosa accade in meccanica, dove un grave cade verso U_{min}, ma si ferma quando incontra il pavimento (vincolo esterno);
- L'Universo è termicamente isolato, quindi $\Delta S_U > 0$;
- Se il sistema evolve spontaneamente da uno stato A ad uno stato B in modo che $S(B) < S(A)$ ciò significa che il sistema non è termicamente isolato e che S_{amb} è tale che $\Delta S_U = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} > 0$

Nelle note sono illustrati alcuni esempi/casi notevoli in cui $\Delta S_U > 0$.

Entropia per Sistemi Notevoli

1/ GAS PERFETTI:

Essendo l'entropia una funzione di stato è possibile esprimerla in funzione delle variabili termodinamiche. Spesso però calcolare l'integrale di Clausius è veramente complicato ed è necessario approssimare il sistema studiato a un sistema più semplice e ideale. Calcoliamo ora la variazione di entropia tra due stati temporali per un gas perfetto. Per il primo principio vale che

$$\delta Q = dU + pdV = n c_V dT + nRT\frac{dV}{V} \rightarrow \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{n c_V dT}{T} + \int nR\frac{dV}{V} = n c_V ¿$$

¿ $n c_V$ ¿

Utilizzando la legge di stato dei gas perfetti si ottiene

$$\Delta S = n c_V \ln\left(\frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_I^{\gamma-1}}\right) = n c_V \ln\left(\frac{p_f V_f^{\gamma}}{p_i V_I^{\gamma}}\right) = n c_p \frac{T_f p_f^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_i p_I^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$$

Si noti in particolare che, se la trasformazione è adiabatica, i termini nei logaritmi si semplificano e risulta ΔS = 0.

2/ GAS REALI:

Per semplicità consideriamo n = 1. I passaggi sono identici a quelli seguiti per i gas perfetti

$$\delta Q = dU + \delta L_R = \delta Q = dU + pdV = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) dV$$

Sapendo che $dS = \frac{\delta Q}{T}$, moltiplicando per n e integrando, si ottiene la seguente espressione

$$\Delta S = n c_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f - b}{V_i - b}\right)$$

3/ ENTROPIA PER SISTEMI CONDENSATI:

Per sistemi condensati (incomprimibili) dV = 0 e quindi $\delta Q_{reversibile} = C(T)\,dT$. Si conclude

$$\Delta S = \int_i^f dS = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C(T)}{T} dT$$

Se il calore molare è costante al variare della temperatura allora

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = m c_m \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

[4] SI noti che l'equazione ottenuta non dipende dal parametro a legato al potenziale di Lennard – Jones. In altre parole, fissata T l'entropia dipende solo dal covolume del gas reale. Questa affermazione riceverà una spiegazione più dettagliata nella termodinamica statistica.

[5] In realtà considerare C costante è profondamente sbagliato: infatti così facendo per $T_f \to 0$ si avrebbe un'entropia infinita, in contrasto con la definizione stessa di funzione di stato. Per risolvere tale problema bisogna ricordare che $C \propto T^3$ e da ciò si ottiene un valore finito dell'entropia per $T \to 0$.

4/ ENTROPIA NELLE TRANSIZIONI DI FASE:

In questo caso la trasformazione è isoterma e vale $Q_{rev}=\pm m\lambda$ dove λ è il calore latente. Dunque

$$\Delta S=\frac{Q_{rev}}{T}=\pm\frac{m\lambda}{T}$$

In cui il segno di S dipende dal verso della transizione: se si congela per esempio Q < 0 e con esso ΔS < 0.

Traccia di una Trasformazione Termodinamica

Prendiamo in esame due stati termodinamici A e B molto vicini tra loro connessi da una trasformazione generica che sta avvenendo a una certa temperatura T. Possiamo sempre scrivere $\delta Q_{sis}=-\delta Q_{amb}$ e dividendo per T, otteniamo:

$$\frac{\delta Q_{sis}}{T}=\frac{-\delta Q_{amb}}{T}=-dS_{amb}$$

Inoltre, vale $dS_{sis}+dS_{amb}=dS_U$ ossia $dS_{sis}=\frac{\delta Q_{sis}}{T}+dS_U$. Visto che le variabili col pedice ambiente non sono più presenti possiamo togliere anche il pedice sistema e scrivere

$$dS=\frac{\delta Q}{T}+dS_U \{1\}$$

Notiamo quindi che la variazione di entropia nel sistema può variare a causa di due contributi: il primo termine $\frac{\delta Q_{sis}}{T}$ è anche definibile come $dS_{scambi\,di\,calore}$ tra sistema e ambiente e può essere negativo o positivo; il dS_U è generato dall'irreversibilità di una trasformazione e può essere solo positivo. Se si divide per un tempo infinitesimo dt si ottiene

$$\dot{S}=\dot{S}_{scambi\,di\,calore}+\dot{S}_{generata}$$

Da quest'equazione possiamo concludere che la variazione totale di entropia nell'universo è legata a due termini: un primo termine che descrive lo scambio di entropia tra due sistemi a contatto termico che si trasformano e un secondo termine che descrive la nuova entropia generata dovuta all'irreversibilità delle trasformazioni.

Integrando l'equazione {1} si ottiene $\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_U$. Mentre in precedenza tramite la disuguaglianza di Clausius era possibile affermare che in generale l'integrale di Clausius è minore o uguale della variazione di entropia tra i sistemi negli estremi temporali di integrazione, adesso ci siamo ricavati anche la differenza tra l'integrale e la variazione di entropia:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \Delta S - \Delta S_U \leq \Delta S$$

In un ciclo vale $$\oint \frac{\delta Q}{T} = -\Delta S_U \leq 0$$

Sapendo anche che in un ciclo $\Delta S_U = \Delta S_A$ possiamo concludere che, in ogni ciclo termodinamico irreversibile, l'entropia generata a causa delle trasformazioni irreversibili viene ceduta all'ambiente. Quest'entropia generata e scaricata è chiamata *traccia* termodinamica di una trasformazione: essendo nella realtà ogni trasformazione irreversibile, ognuna di esse lascia una traccia indelebile di entropia nell'ambiente circostante. Per comprendere meglio il concetto di traccia analizziamo il seguente esempio.

Consideriamo un ciclo termodinamico in cui sono presenti due trasformazioni: una irreversibile da uno stato d'equilibrio A a uno stato d'equilibrio B e un'altra reversibile da B ad A. Chiamiamo a la variazione di entropia $a \equiv \Delta S^{sis}_{A \to B}$ e $b \equiv \Delta S^{amb}_{A \to B}$. Impostiamo la seguente tabella

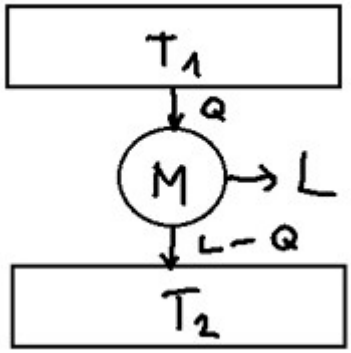
	Sistema	Ambiente	Universo
$A \to B$	a	b	$a+b>0$
$B \to A$	$-a$	$+a$	0
Ciclo	0	$b+a$	$a+b>0$

Dalla tabella si evince come alla fine del ciclo la traccia dell'intera trasformazione sia rimasta in modo indelebile nell'ambiente: $\Delta S_U^{ciclo} = \Delta S_{amb}^{ciclo}$. È opportuno notare che per riportare il sistema nello stato A è necessario intervenire con del lavoro esterno, lavoro che poi il sistema restituisce all'ambiente sotto forma di calore (vedremo che tale lavoro è maggiore rispetto a quello nella fase di andata di una quantità $T_0 \Delta S_U$, dove T_0 è la temperatura del termostato più freddo).

ENTROPIA E QUALIITÀ DELL'ENERGIA

Mentre il primo principio offre una "reinterpretazione" termodinamica del principio di conservazione dell'energia, introducendo lo scambio di calore tra S e A in presenza di trasformazioni non adiabatiche, il secondo principio permette di distinguere qualitativamente le energie in gioco (lavoro e calore).

Per il TDC sappiamo che la macchina termica che opera con il rendimento maggiore è una MDC che opera con soli due termostati. Consideriamo ora una generica macchina termica operante con due termostati e calcoliamo la differenza tra il rendimento della MDC e della macchina generica. Consideriamo il seguente sistema con $T_2 < T_1$ e calcoliamo il ΔS_U.



$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_M + \Delta S_2 = \frac{-Q}{T_1} + 0 - \frac{L-Q}{T_2} = ¿$$

$$¿\ Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{L}{T_2} > 0$$

Adesso moltiplichiamo entrambi i membri per $\frac{T_2}{Q} > 0$

$$\frac{T_2 \Delta S_U}{Q} = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{L}{Q} = \eta_C - \eta \rightarrow \eta = \eta_C - \eta_{Clausius}$$

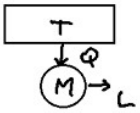
$$\eta = \eta_C - \eta_{Clausius}$$

Dunque, il rendimento di una generica macchina termica è massimo (η_C) solo se $\eta_{Clausius} = 0$, ossia solo se $\Delta S_U = 0$ e pertanto se la trasformazione è reversibile (nuova versione del teorema di Carnot).

Oss: Si può dimostrare che $\Delta S_U > 0$ è un'altra dicitura/formalizzazione del secondo principio:

a) $\overline{KP} \Rightarrow \Delta S_U < 0$

Infatti una macchina monotermica ha $\Delta S_U = -\frac{Q}{T} < 0$



b) $\Delta S_U < 0 \Rightarrow \overline{KP}$

Infatti, se $\Delta S_U < 0 \Rightarrow \eta > \eta_C$ violando il TDC $\Rightarrow \overline{KP}$

Degradazione dell'energia:

Da quanto detto finora è possibile intuire che l'irreversibilità dei processi termodinamici, e dunque la presenza di un certo ΔS_U positivo, fa sì che per ogni trasformazione ci sia una quantità d'energia sprecata e non usata per produrre lavoro termodinamico utile. Rendiamo più quantitativa questa constatazione: consideriamo due stati TD molto vicini e congiunti tra loro mediante due trasformazioni A→B irreversibile e B→A reversibile. In precedenza, avevamo ottenuto la relazione

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_U \{*\}$$

Dove le quantità senza pedice sono relative al sistema studiato. Analizziamo il sistema anche dal punto di vista del lavoro termodinamico: essendo U una funzione di stato, per entrambi i tratti è possibile scrivere le seguenti relazioni

$$Tratto I: dU = \delta Q - \delta L$$

$$Tratto R: dU = \delta Q_R - \delta L_R = TdS - \delta L_R$$

Essendo un ciclo ho $\Delta U = 0$ => $\delta Q - \delta L = TdS - \delta L_R$. Isolando dS si ottiene

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{1}{T}\left(\delta L_R - \delta L\right)$$

Confrontando l'ultimo risultato con {*} si ottiene

$$dS_U = \frac{1}{T}\left(\delta L_R - \delta L\right)$$

Se si definisce $\delta L_{lost} \equiv \left(L_R - L\right)$ si può concludere affermando che

$$\delta L_{lost} = T dS_U > 0$$

In altri termini ciò vuol dire che non solo il lavoro svolto reversibilmente è sempre maggiore di quello svolto irreversibilmente, ma anche che l'irreversibilità introduce un lavoro sprecato pari a $TdS_U J$. Questo lavoro indica la quantità di energia in più che devo utilizzare per tornare da B ad A in modo reversibile ed è nullo solo se la prima trasformazione è reversibile. Si noti che tale spreco non è necessariamente legato agli scambi di calore, come per esempio nel caso dell'espansione libera. In generale, preso un sistema a contatto con un termostato a temperature T_0 che si trasforma termodinamicamente, il lavoro sprecato è

$L_{lost} = T_0 \Delta S_U$

Relazione Fondamentale della Termodinamica

Sapendo che l'entropia è una funzione di stato è sempre possibile trovarsi la legge che la descrive in funzione di altre variabili indipendenti come, per esempio, S = S(T,V). Tuttavia, è anche possibile fare il contrario, ossia è possibile ricavarsi altre funzioni di stato in funzione dell'entropia. Ricaviamoci ora l'energia potenziale in funzione di entropia e volume

U = U(S,V) => dU = $\frac{\partial U}{\partial S} dU + \frac{\partial U}{\partial V} dV$. Aggiungendo il 1PT sappiamo che δQ_R = dU +pdV ossia che dU = δQ_R – pdV = TdS – pdV.

Inserendo quanto trovato si ottiene la relazione fondamentale della termodinamica, così chiamata perché unisce primo e secondo principio:

$dU = TdS - pdV$

Partendo da questa si possono ottenere le seguenti relazioni:

$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V$

Queste sono importanti perché legano le grandezze di temperatura e pressione a delle derivate parziali. Inoltre, la prima equazione sarà fondamentale per definire il concetto di temperatura in termodinamica statistica grazie alla quale conosceremo l'entropia da un punto di vista microscopico. Si può anche osservare che se la temperatura e la pressione ammettono derivate continue (e valgono quindi le ipotesi del teorema di Schwartz) allora si può derivare la temperatura rispetto al volume e la pressione rispetto all'entropia ottenendo un'uguaglianza per il Teorema di Schwartz citato in precedenza:

$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{-\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ *e dunque*

$\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{-\partial p}{\partial S}$

che è una delle quattro relazioni di Maxwell, in questo caso relazionante le quattro grandezze T, S, V, p.

Potenziali Termodinamici

1.POTENZIALE DI HELMHOLTZ

In generale, per trasformazioni termicamente isolate, abbiamo visto che la freccia del tempo è determinata univocamente dalla monotonia crescente della funzione di stato entropia: una trasformazione passa spontaneamente da uno stato A ad uno B solo se vale $S(B) \geq S(A)$. Che cosa possiamo dire per le trasformazioni non isolate termicamente (sistema non isolato ma comunque chiuso)? In primis possiamo osservare che è sempre e universalmente valida la relazione

$$\Delta S_U = \Delta S_{sis} - \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Se $\Delta S_U \geq 0$ allora la trasformazione avviene spontaneamente. Tuttavia sorge il problema riguardo la risoluzione di tale integrale: nella maggior parte dei casi l'integrale di Clausius ha una risoluzione complessa o non elementare e perciò è necessario percorrere un'altra strada. Ci chiediamo dunque se esiste un'ulteriore funzione di stato che sia legata alla spontaneità di una trasformazione termodinamica a prescindere dal fatto che sia o non sia adiabatica. In generale la risposta purtroppo è no, ma, nonostante ciò, è possibile trovare una funzione di stato che soddisfi il nostro desiderio se la temperatura allo stato iniziale è identica a quella finale. Ciò non implica che la trasformazione sia isoterma, ma solo che $T_i = T_f$ (quindi non esclude trasformazioni irreversibili).

Per il 2PT vale sempre $\frac{\delta Q}{T} \leq dS \rightarrow \delta Q \leq TdS$. Usando il 1PT si ha $\delta Q = \delta L + dU$ e pertanto vale

$$\delta L \leq -dU + TdS \{*\}$$

Introduciamo una funzione di stato F = F(U,S) tale che

$$F \equiv U - TS$$

chiamata potenziale libero di Helmholtz, una fz di stato estensiva.
Differenziando si ottiene

$dF = dU - SdT - TdS$ che a temperatura costante diventa

$dF = dU - TdS$ che integrata ci fa ottenere

ΔF = ΔU – TΔS => integrando la disuguaglianza $\{*\}$ si ottiene il sistema

$$\begin{cases} \Delta F = \Delta U - T\Delta S \\ L \leq -(\Delta U - T\Delta S) \end{cases}$$

$L \leq -\Delta F = F(A) - F(B)$

Abbiamo quindi ottenuto una funzione che controlla dall'alto la funzione del lavoro compiuto durante la trasformazione: se la funzione è reversibile il rendimento è massimo e dunque a parità di calore assorbito il ciclo produce più lavoro utile che è uguale alla differenza tra il potenziale di Helmodtz tra lo stato iniziale e finale (per questo si chiama energia libera).

Si noti che il lavoro totale può sempre essere scomposto in lavoro pV e non pV.

Pertanto, è possibile scrivere $\delta L^{pV} + \delta L^{\neg(pV)} = pdV + \sum_1^N x_i dX_i$, dove x_i sono le i-esime forze e dX_i sono i generici spostamenti infinitesimi moltiplicati scalarmente alle forze i-esime generalizzate.

2.POTENZIALE A VOLUME COSTANTE

Se consideriamo il $\delta L = \delta L^{pV} + \delta L^{non-pV}$ in una trasformazione a volume costante, in cui il lavoro pV è nullo perché dV = 0, e in cui non sono presenti altre forme di lavoro non pV, ossia lavoro elettrostatico/magnetico, allora si ottiene la disuguaglianza $0 \leq -\Delta F$ ossia

$\Delta F \leq 0$

In altri termini il sistema si porta spontaneamente verso lo stato in cui F è minimo (al contrario di S). Perciò il l'energia libera di Helmholtz viene chiamata anche *potenziale termodinamico a volume costante*. Raggiunto dF = 0, il sistema si trova in equilibrio stabile. Ma rispetto a quale spostamento? Per capirlo consideriamo il fatto che F è una funzione di stato, così da poter scrivere F in funzione di due variabili indipendenti come T e V e il suo differenziale esatto come

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Notiamo che il minimo di ΔF è ΔF=0. Perciò il nostro obiettivo è capire che valori dovrebbero assumere V e T tali che dF = 0. Eppure, considerando semplicemente T e V (e quindi anche p) costanti, si ottiene dF = 0. Questa conclusione è paradossale, dato che in questo modo, essendo dF = 0 a V,T,p costanti, non dovrebbero avvenire mai trasformazioni termodinamiche poiché il ΔF è già minimo in caso di equilibrio. Per superare questo apparente paradosso ci basta ricordare che fino ad ora non avevamo mai considerato un sistema costituito da più di una componente e/o fase. Se invece consideriamo un sistema con più fasi e/o non puro (con più componenti) allora bisogna considerare come variabili indipendenti le moli di tutte le componenti e/o fasi aggiuntive, ossia il vettore $\vec{n}=(n_1,\dots,n_k)$ dove k = CF e vale ovviamente $\sum_1^k n_i=0$, ossia il sistema è chiuso. In tal modo ogni funzione di stato inizia a dipendere anche da $\vec{n}$, come ad esempio U = U(T,V, $\vec{n}$) o $F=F(T,V,\vec{n})$. Adesso possiamo riprendere scrivendo

$$dF=\frac{\partial F}{\partial V}dV+\frac{\partial F}{\partial T}dT+\sum_1^k\frac{\partial F}{\partial n_i}dn_i\leq 0$$

inoltre, definiamo i coefficienti $\mu_i\equiv\frac{\partial F}{\partial n_i}$, chiamati potenziali chimici. Adesso, notando che comunque affinché dF sia minima dV e dT devono essere nulli, scriviamo

$$dF=\sum_1^k\mu_i dn_i\leq 0$$

Quindi il sistema fuori dall'equilibrio chimico sposta moli da una componente all'altra o da una fase all'altra per arrivare allo stato d'equilibrio in cui dF = 0. Si può anche notare il parallelismo col lavoro non pV e la sommatoria di termine $\mu_i dn_i$, in cui i potenziali chimici rappresenterebbero le forze generalizzate e gli spostamenti infinitesimi di moli – i dn_i – gli spostamenti infinitesimi generalizzati.

Es: Liquido in equilibrio col suo Vapore

3.POTENZIALE A PRESSIONE COSTANTE

Consideriamo la relazione $\delta L^{pV}+\delta L^{non-pV}\leq -dF, ossia\, \delta L^{non-pV}\leq -(dF+pdV)$

In questo modo, definendo una nuova funzione di stato

$$dG\equiv dU+pdV-TdS=H-TdS=dF+pdV$$

Si conclude quindi che $dG \leq -\delta L^{n-pV}$. Dunque, questa nuova funzione di stato, nota come potenziale di Gibbs, svolge lo stesso ruolo che svolgeva F (a volume costante) ma a pressione costante. È molto usata in chimica perché la maggior parte delle reazioni avvengono a temperatura e pressione costante, mentre a variare sono il numero di moli delle componenti/fasi e il volume totale. Anche in questo caso se $\delta L^{n-pV}=0$si ha che $dG \leq 0$.

ES1: Funzione G per un gas perfetto

ES2: Funzione G per miscele di gas (sostanze non pure)

ES3: Respirazione cellulare

Dimostrazione della regola delle fasi di Gibbs:

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da F fasi e C componenti chimici.

Definizione di *fase:* una fase è una porzione del sistema che è fisicamente e chimicamente omogenea, ovvero:

- ha composizione uniforme (stessa concentrazione di sostanze),
- ha proprietà fisiche uniformi (densità, indice di rifrazione, ecc.),
- ed è meccanicamente separabile dalle altre fasi (ad esempio con filtri o interfacce visibili).

Esempi di sistemi con diverse fasi:

- Una soluzione non satura di acqua e sale: F=1 (fase liquida omogenea).
- Acqua liquida in equilibrio col suo vapore: F=2 (liquido + vapore).
- Una soluzione satura di acqua e sale (con cristalli): F=2 (soluzione liquida + solido).
- Due liquidi immiscibili (es. olio e acqua): F=2 (due fasi liquide distinte).

Definizione di *componente*: i componenti C sono il numero minimo di specie chimiche indipendenti necessari per descrivere la composizione di tutte le fasi del sistema, tenendo conto delle reazioni chimiche che avvengono all'interno del sistema.

⚠ *i componenti non coincidono necessariamente con le sostanze presenti nel sistema, poiché le reazioni chimiche riducono il numero effettivo di componenti indipendenti.*

Per rappresentare il sistema dal punto di vista quantitativo, si può costruire una matrice dove:

- le righe corrispondono alle fasi (F),

- le colonne ai componenti (C),
- l’elemento $n_{i,j}$ rappresenta la quantità (in moli) del componente j nella fase i.

In questo modo possiamo rappresentare la distribuzione delle sostanze in tutte le fasi, utile per formulare le equazioni dell’equilibrio chimico e di fase.

$$\begin{pmatrix} n_{11} & \cdots & n_{1F} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ n_{C1} & \cdots & n_{CF} \end{pmatrix}$$

Ogni elemento della matrice rappresenta il numero di moli del componente j nella fase i.

Ora vogliamo determinare quanti gradi di libertà ha il sistema, ovvero quanti parametri intensivi (temperatura, pressione, concentrazioni, ecc.) possiamo variare indipendentemente senza uscire dalle condizioni di equilibrio.

In primis ci troviamo il numero di variabili indipendenti, in seguito rimuoviamo il numero di vincoli fisici per trovare i gradi di libertà del sistema e dimostrare la regola delle componenti di Gibbs. Avendo una matrice F × C ingressi, si può ipotizzare che le variabili indipendenti siano CF. In realtà notiamo che sì ho un valore di frazione molare per ogni componente, ma avendo un sistema chiuso, la sommatoria di tutte le frazioni molari sarà uguale a n/n, ossia a 1. Pertanto, il numero di frazioni molari indipendenti è C-1 e con esso il numero di variabili indipendenti diventa F(C-1). Inoltre, abbiamo le due variabili intensive indipendenti di temperatura e volume, che portano il numero di variabili indipendenti a F(C-1) + 2.

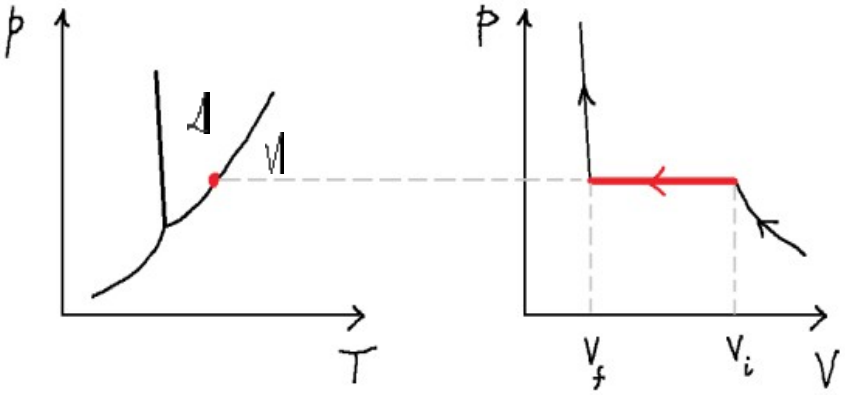
Per quanto concerne i vincoli fisici, noi sappiamo che i vincoli sono le condizioni fisiche da imporre al sistema affinché esso sia in equilibrio termodinamico tra le sue fasi. In primo luogo, per avere un sistema all’equilibrio termico, è necessario che tutte le fasi siano alla stessa temperatura T. In aggiunta, per avere equilibrio meccanico, è necessario che tutte le fasi siano alla stessa pressione p. Infine, per avere equilibrio chimico, è necessario che tutte le fasi abbiano lo stesso potenziale chimico μ. Notiamo però che nel nostro conteggio dei vincoli la temperatura e la pressione non sono da considerare in quanto non stiamo assegnando un valore costante a ciascuna fase separatamente, ma solo un unico valore di T e p al sistema. Pertanto, i due valori sono già stati considerati implicitamente quando ci siamo ricavati il numero di variabili indipendenti. Al contrario, nonostante imponiamo che per ogni componente le fasi abbiano lo stesso potenziale chimico, non è necessario che le componenti abbiano tra loro tutte lo stesso potenziale chimico. Perciò per ogni componente noi imponiamo (F-1) vincoli sui potenziali chimici. In totale applichiamo al sistema C(F-1) vincoli.

Per ricavarci ora il numero di gradi di libertà N è sufficiente sottrarre i vincoli alle variabili indipendenti, $N=¿CF-F+2-CF+C$ ossia

$N=C-F+2$

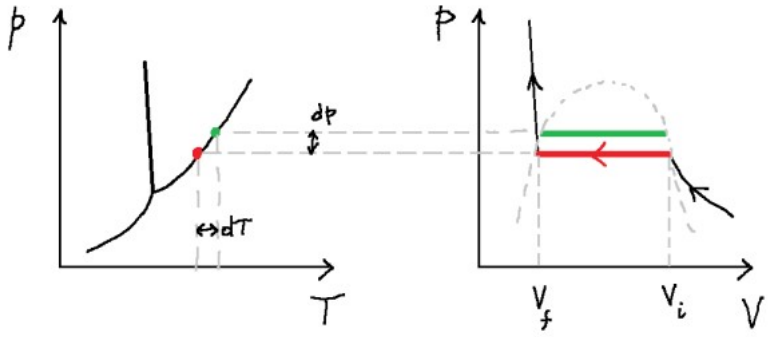
EQUAZIONE DI CLAPEYRON

Un'altra interessante applicazione della regola di Gibbs è quella che ci permette di ricavare la funzione p(T) che descrive le transizioni di fase. Prendiamo in considerazione, per esempio, la curva che separa la fase liquida da quella di vapore nel piano p,T. Ogni punto lungo questa curva corrisponde, nella proiezione sul piano p,V, al segmento della pressione del vapore saturo.



Durante la transizione V → L rimangono costanti sia T che p, e con essi quindi anche il volume molare v_L e v_G e l'entropia molare s_L e s_G, due funzioni che dipendono unicamente da p e T. Al contrario cambiano il volume $V=n_L v_L+n_G v_G$ e l'entropia $S=n_L s_L+n_G s_G$, poiché dipendono dal numero di moli della fase liquida e gassosa che cambiano con l'avvenire della trasformazione. Infine, durante la transizione, G è sempre al minimo e ,pertanto, rimane costante a 0. Avendo inoltre $G=n_L g_L+n_G g_G$, esattamente come visto in precedenza, essendo in equilibrio vale $g_L=g_G$.

Consideriamo ora i due stati i e f in cui il sistema inizia e finisce la transizione di fase lungo l'isoterma T. Abbiamo appena visto che per questi due stati valgono $v_i \neq v_f s_i \neq s_f g_i=g_f$. Cosa succede se ci si sposta leggermente da quell'isoterma di un dT e un dp?



Anche lungo la curva verge ho $g_i^{'}=g_f^{'}$, ma g' = g + dg, ossia vale $g_i+dg_i=g_f+dg_f$. Da quanto ci siamo ricavati in precedenza $g_i=g_f \rightarrow dg_i=dg_f$. Per la definizione stessa di potenziale molare di Gibbs ho $dg=\frac{dG}{n}=vdp-sdT$. Pertanto,

$v_i dp-s_i dT=v_f dp-s_f dT$ ossia

$\Delta v dp=\Delta s dT$

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta s}{\Delta v}$$

Definisco ora il calore latente molare $\lambda \equiv \frac{Q}{n}=\frac{T\Delta S}{n}=T\Delta s => \Delta s=\frac{\lambda}{T}$. Concludo sostituendo il valore appena trovato nell'equazione differenziale precedente, ottenendo

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T\Delta v}$$

detta equazione di Clapeyron per i passaggi di stato. È importante notare che il segno di questa derivata dipende in realtà dal segno del rapporto incrementale $\frac{\Delta s}{\Delta v}$. Da questo dipendono le pendenze delle curve di transizione di fase nel piano (p,T)

III TERZO PRINCIPIO

Il III principio della termodinamica riguarda il comportamento di una sostanza in prossimità dello 0 assoluto. Esso sancisce la necessità di percorrere infinite trasformazioni per il raggiungimento della temperatura 0 K. In realtà esso deriva concettualmente dal II principio e pertanto può non essere considerato un vero e proprio principio della termodinamica. L'ipotesi originaria di Nernst recita

“ all’avvicinarsi della temperatura di un sistema allo 0 assoluto, la variazione di entropia del sistema lungo un’isoterma tende a 0, indipendentemente da qualunque sia la sostanza considerata con le sue caratteristiche chimico-fisiche”

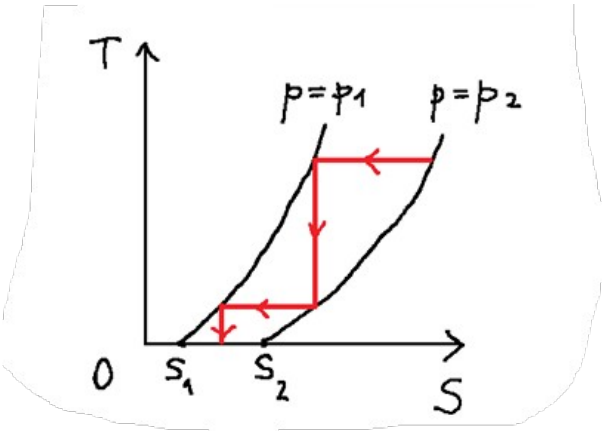
Matematicamente si può riscrivere come

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = \lim_{T\to 0} \left(\Delta S\left(T, x_1\right) ¿¿ - \Delta S(T, x_2)\ \forall x_{1,2}\right) \textit{variabili termodinamiche} ¿¿$$

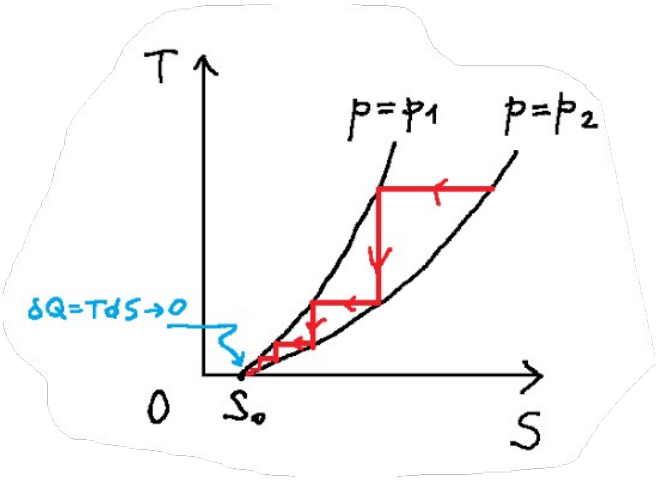
In altre parole, stiamo affermando che a una temperatura $T \to 0$l’entropia di una qualunque sostanza sia S_0. Fu solo Planck ad affermare in seguito che tale valore fosse 0 (servono strumenti di termodinamica statistica di cui parlo dopo). La formulazione più comune in realtà è proprio *“non è possibile raggiungere lo 0 assoluto con un numero finito di trasformazioni”*.

Per comprendere l'equivalenza dei due principi è necessario analizzare nel piano T,S due isobare a pressioni diverse $p_1<p_2$ che portano il sistema allo 0 assoluto con due valori di entropia diversi $S_1 ed S_2$. Consideriamo ora un *raffreddamento adiabatico*, ossia una serie di isoterme e isoentropiche (entropia costante) che colleghino le due isobare e giungano al valore S_1. Allora il numero di trasformazioni (partendo dall'isobara p_2) per raggiungere lo 0 assoluto nel punto $(S_1, 0)$ sono solamente 4, il ché contraddice il secondo e terzo principio secondo Nernst, dal momento che sono necessarie infinite trasformazioni per raggiungere lo 0 assoluto. Dunque, $S_1=S_2=S_0$. Nella pratica è possibile replicare il tentativo di giungere allo 0 assoluto in due modi (uno meno tecnico e più semplice da realizzare ma che non scende sotto al grado kelvin, un altro che raggiunge l'ordine di $10^{-7}K$). Il primo metodo sfrutta due pesetti di massa m_1 e m_2 che vengono alternativamente rimossi e riposizionati sul sistema. Partendo dallo stato a pressione p_2, comprimiamo il gas a contatto col termostato fino alla pressione p_1. A questo punto separiamo il gas dal termostato e sostituiamo m_1 con m_2 (espansione adiabatica, in cui il gas si raffredda). Si ripeta ora la procedura e, per evitare di usare tanti termostati, si può pensare di raffreddare una grande massa iniziale a una certa temperatura, poi dividerla in due parti, una da usare come termostato e l'altra da raffreddare ulteriormente e così via. Il secondo procedimento è la *demagnetizzazione adiabatica*. In questo caso x = H (il campo magnetico esterno) e la sostanza è un sale paramagnetico. Inizialmente la sostanza è già preraffreddata (con un termostato a elio liquido), e a contatto con esso viene applicato un campo magnetico per allineare i momenti di dipolo atomici. La sostanza viene poi separata dal termostato e il campo magnetico spento: in questa fase di "demagnetizzazione adiabatica" l'energia di dipolo magnetica $U=-\langle\vec{\mu}, B\rangle$ aumenta (diviene "meno negativa"), ma siccome l'energia totale rimane costante in questa fase, la temperatura deve diminuire. In questo modo si riescono a raggiungere temperature del milli-kelvin. Utilizzando i momenti di dipolo magnetici nucleari (e non atomici) si riesce ad arrivare al micro-kelvin (con H dell'ordine del Tesla).

Proviamo adesso a riportare la serie di trasformazioni sul piano T-S, assumendo di violare l'enunciato di Nernst, ovvero che per T→0 si abbiano due valori diversi S_1 e S_2:



Come si osserva, dopo solo quattro trasformazioni si è raggiunto lo zero assoluto, violando anche l'altro enunciato. Viceversa, se S→S0, valore finito, unico e universale, allora la situazione cambia:



In questo caso, il numero di trasformazioni per raggiungere T = 0 è infinito. Sapendo inoltre che la quantità di calore ceduta al serbatoio è TdS notiamo dal grafico che per $T \to 0$ ho un calore infinitesimo ceduto. Dunque, più ci si avvicina allo 0 assoluto più il sistema fatica a cedere calore. Un ulteriore modo per vedere la situazione è considerare il sistema come un frigorifero di Carnot:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{|L|} = \frac{Q_2}{¿\, Q_1 \vee -¿\, Q_2 \vee ¿ = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \to |L| = Q_2 \frac{T_1 - T_2}{T_2} \to +\infty, se\ T_2 \to 0\, K ¿}$$

Ci sono varie conferme sperimentali del III principio elencate nelle note. Ciò che ci preme capire, la vera domanda fondamentale, come sopra anticipato, è: il terzo principio è davvero necessario oppure è una conseguenza della struttura logica della termodinamica classica? Infatti:

$L = Q\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = Q$ per $T_2 \to 0$, violando l'enunciato di Kelvin-Planck! Il dibattito è ancora in corso. Quello che è certo è che il cerchio si chiude con la meccanica statistica, che "predice" $S_0 = 0$: l'entropia di punto zero, per un cristallo perfetto, è nulla. Il messaggio più importante da ricordare del terzo principio è il seguente: tutti gli stati termodinamici allo zero assoluto hanno la stessa entropia, anche se sono realizzati con diverse sostanze, con diversi volumi, diverse pressioni etc.

TERMODINAMICA STATISTICA

L'obiettivo principale della termodinamica statistica è quello di ricavare le leggi fondamentali della termodinamica classica e macroscopica da un punto di vista microscopico, ossia ricavarsi i legami tra il sistema nel suo insieme, macroscopico, e i suoi costituenti. In primis è necessario comprendere appieno la differenza tra un macrostato e un microstato: conoscere il microstato di un sistema corrisponde a sapere in che punto dello spazio delle fasi 6N-dimensionale si trova il sistema, ossia conoscere il valore di tutti i vettori posizione e velocità dei costituenti del sistema. Conoscere il macrostato invece significa saper descrivere il sistema attraverso le sue variabili termodinamiche indipendenti. È chiaro che a ogni microstato è associato un unico macrostato, ma a ogni macrostato sono assegnati più macrostati (escludendo il caso limite in cui il sistema sia costituito da un'unica particella): di fatti basti pensare a N molecole di gas perfetto che occupano un volume V: questo è un singolo macrostato, eppure per ogni cambio di disposizione delle molecole c'è un microstato diverso. È altrettanto chiaro che non tutti i macrostati hanno lo stesso numero di microstati associati: se N molecole di gas perfetto devono occupare un volume V o V/2 il numero di modi di disposizione delle molecole varia, e con esso chiaramente anche il numero di microstati. Viene quindi naturale ipotizzare che ogni macrostato occupi un certo volume, nello spazio delle fasi, formato da tutti i microstati associabili ad esso. Immaginiamo ora di avere un sistema all'equilibrio che *evolve stocasticamente* nel tempo: è impossibile conoscere con certezza la sua posizione nello spazio delle fasi (vaga casualmente nello spazio), tuttavia la probabilità che il sistema si trovi in un certo macrostato è direttamente proporzionale al volume occupato dal macrostato stesso nello spazio delle fasi.

L'idea di fondo è intuitivamente semplice, ma dobbiamo anche renderla quantitativamente valida. Per farlo sarebbe necessario calcolare il volume continuo occupato da ogni macrostato nello spazio delle fasi, ossia risolvere matematicamente una serie di integrali 6N dimensionali (non bello) in 3N coordinate spaziali e 3N coordinate di momento. Perciò, per ora ci limitiamo a studiare il sistema unicamente nelle coordinate spaziali e per farlo discretizziamo il volume continuo in cellette, i cui volumi sono tutti identici tra loro.

Conteggio dei microstati nel sottospazio delle coordinate spaziali

Consideriamo un gas reale contenuto in un recipiente di volume V che evolve caoticamente nel tempo. Suddividiamo il volume della scatola in μ cubi di volume tutti identici tra loro $\Delta V=\frac{V}{\mu}$. Immaginiamo ora di scattare una fotografia a un certo istante temporale t. Allora avremmo un macrostato in cui le particelle sono disposte nelle varie cellette nel seguente modo $\{N_1, N_2, \dots N_\mu\}$, ossia N_1particelle nella prima celletta fino ad $N_\mu$particelle nella μ-esima celletta. Vale il vincolo $\sum_1^\mu N_i=N$. Ogni disposizione delle particelle rappresenta un possibile microstato del sistema; dunque, il numero complessivo delle disposizioni W sarà anche il numero complessivo di microstati corrispondenti al macrostato del gas nel recipiente. Dal calcolo combinatorio si dimostra che vale

$$W=\frac{N!}{\prod_1^\mu N_i}$$

Poiché ogni microstato è equiprobabile e occupa un volume ΔV, si può intuire che il volume occupato da ogni singolo microstato nello spazio delle fasi sarà

$$\Delta\tau=(\Delta V)^N$$

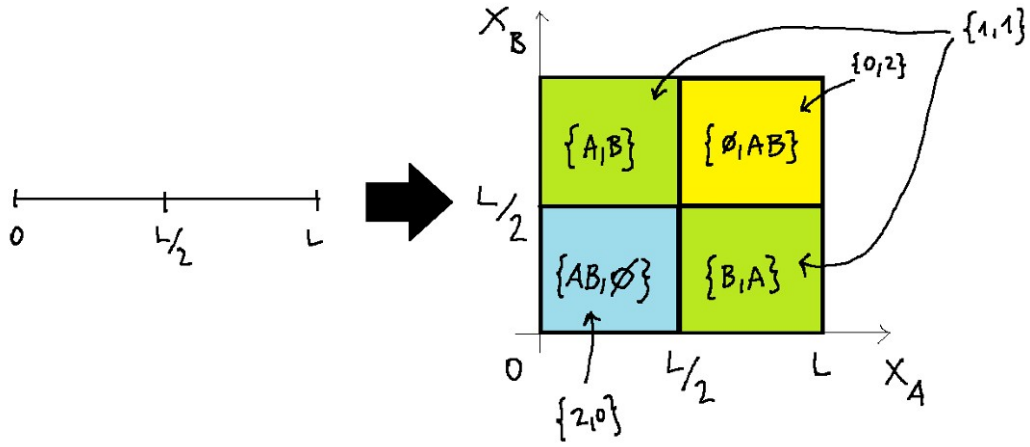
e invece il volume occupato dal macrostato nello spazio delle fasi vale

$$\tau=W\Delta\tau$$

Adesso consideriamo tutti i macrostati del sistema: osservando il sistema nello spazio delle fasi ci aspetteremmo di trovare il sistema nel macrostato con volume maggiore τ^*, ossia con un numero di microstati maggiore W^*. Questo problema è di natura puramente matematica; prima di risolverlo consideriamo alcuni esempi molto semplici per renderlo meno astratto:

i) consideriamo un gas di due molecole disposto in un volume diviso in due cellette. Inoltre, non consideriamo tutte e 3 le dimensioni spaziali, ma solo la lunghezza L. Prendiamo un sistema con μ=2 e N=2 in cui le due molecole possono essere a destra o a sinistra del punto medio del segmento di lunghezza L. Il numero di macrostati è 3, poiché le particelle (macroscopicamente indistinguibili) possono essere o tutte a destra o tutte a sinistra o una a destra e una a sinistra. Invece, microscopicamente le due particelle sono distinguibili (le chiamo A e B): pertanto, la totalità delle disposizioni è

{0,A B} {A,B} {B,A} {A B,0}

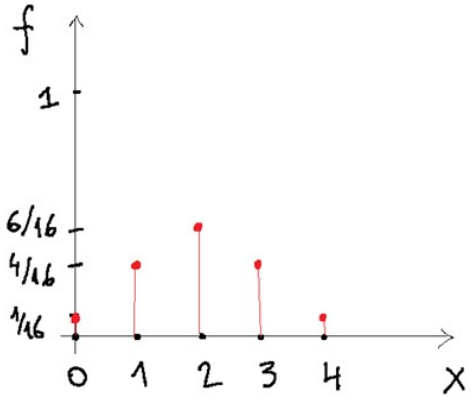


Come si può osservare, il macrostato {N/2, N/2}={1,1} occupa un volume doppio degli altri due, in quanto il numero di microstati che lo compongono è pari a: $W=\frac{2!}{1!1!}=2$. Poiché ciascuno dei quattro microstati occupa un volume (che in questo caso è una superficie) pari a $\Delta\tau=\left(\frac{L}{2}\right)^2=\frac{L^2}{4}$, il macrostato {1,1} (in verde in figura) occupa il volume maggiore nello spazio delle fasi, pari a $W\Delta\tau=2\frac{L^2}{4}=\frac{L^2}{2}$, pari alla metà dello spazio delle fasi complessivo, di dimensione $W=L^2$. Se le due molecole A e B vagano casualmente nel segmento di lunghezza L, ci aspettiamo di trovare con una probabilità del 50% o, equivalentemente, per la metà del tempo, il sistema nel macrostato {1,1}.

ii) Consideriamo ora un sistema con μ=2 e N=4 e indichiamo con A,B,C,D le 4 molecole di gas del sistema. Adesso il numero di microstati è $W=2^4=16$: ci chiediamo quale sia la disposizione di molecole più probabile, ossia con più microstati associati. Anche in questo caso è $\{N/2, N/2\}$, ossia {2,2}. Ciò si verifica semplicemente andando a vedere che per questo macrostato il numero di microstati è $W=\frac{4!}{2!2!}=6$. Per i macrostati {3,1} e {1,3} si ha W = 4 e per i macrostati {4,0} e {0,4} si ha W = 1 (ovvero se tutte le molecole sono tutte da una parte, il microstato corrispondente è unico). Riassumendo:

{4,0}→ W = 1
{3,1}→ W = 4
{2,2}→ W = 6
{1,3}→ W = 4
{0,4}→ W = 1

Si noti che 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 = 2N. Quindi il macrostato più probabile è il {2,2}, a cui corrisponde $W=W^{*}=6$ e un volume nello spazio delle fasi pari a $\tau_{2,2}=6\Delta\tau$. Il volume totale dello spazio delle fasi (relativo alle coordinate) è $\tau_{tot}=2^N\Delta\tau=16\Delta\tau$ e quindi la probabilità di trovare il sistema nel macrostato {2,2} è $\frac{6}{16}$ = 0.375, quella di trovarlo in {4,0} è $\frac{1}{16}$ = 0.0625.



Osservando questa distribuzione statistica, si nota che le probabilità che il sistema non si trovi in {N/2, N/2} non è poi così piccola, asserzione che può essere giustificata dal calcolo della distribuzione standard ("larghezza") della distribuzione: $\sqrt{V} = 1$ (es note). Questo vuol dire che il sistema si troverà con alta probabilità nel macrostato $X=2$ con incertezza $\delta X = \sqrt{V} = 1$, o *equivalentemente*, che trascorrerà la maggior parte del suo tempo nell'intorno $X = N/2 \pm 50\%$. Quest'ultima affermazione, contenuta in quel "equivalentemente", va sotto il nome di *ipotesi ergodica*, ed è uno dei cardini concettuali della meccanica statistica: *mediare nel tempo equivale a mediare nell'ensamble statistico.*

Generalizziamo il problema per un generico μ ed un generico N: di tutte le disposizioni $\{N_1, N_2, \dots N_\mu\}$ qual è quella che massimizza il numero di microstati $W \to W^{\text{¿}}$? Per rispondere a questa domanda si può massimizzare $W(\vec{N}), dove \vec{N} = (N_1, N_2, \dots N_\mu)$, tramite la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange:

in primis dobbiamo considerare la presenza del vincolo $\sum_1^\mu N_i = N$ dovuto al fatto che il sistema considerato è chiuso. Adesso, anziché considerare la funzione $W(\vec{N})$, massimizziamo la funzione $\ln\left(W(\vec{N})\right)$ che è equivalente a massimizzare W dal momento che il logaritmo naturale è monotona crescente del suo argomento.

$$\begin{cases} \ln\left(W(\vec{N})\right) = \ln\left(\dfrac{N!}{\prod_1^\mu N_i!}\right) max[1] \\ \sum_1^\mu N_i = N \; vincolo(sist\, chiuso)[2] \end{cases}$$

Applicazione dei moltiplicatori di Lagrange per massimizzare la funzione:

$$f(\vec{N}) = [1] + \alpha[2] = \ln(W) + \alpha\left(\sum_1^\mu N_i - N\right) = \ln(N!) - \ln\left(\prod_1^\mu N_i!\right) + \alpha\left(\sum_1^\mu N_i - N\right) = ¿$$

$$dove \ln(N!) \approx N(\ln(N) - 1) \; per\, Stirling, quindi$$

$$f(\vec{N}) = N\ln(N) - N - \sum_1^\mu \ln(N_i!) + \alpha\sum_1^\mu N_i - \alpha N \; applico\, stirling\, alla\, prima\, sommatoria$$

$$f(\vec{N}) = N\ln(N) - N - \sum_1^\mu (N ¿¿ i\ln(N_i) - N_i) + \dots = Nln(N) - N - \sum_1^\mu N_i \ln(N_i) + N + \dots = ¿¿$$

$$f(\vec{N}) = N ln(N) - \sum_1^\mu N_i \ln(N_i) + \alpha \sum_1^\mu N_i - \alpha N$$

Adesso cerco il massimo, ponendo $\frac{\partial f(\vec{N})}{\partial N_i} = 0 \; \forall i$, ossia

$$0 - \ln(N_i) - 1 + \alpha = 0 \leftrightarrow N_i = e^{\alpha - 1}$$

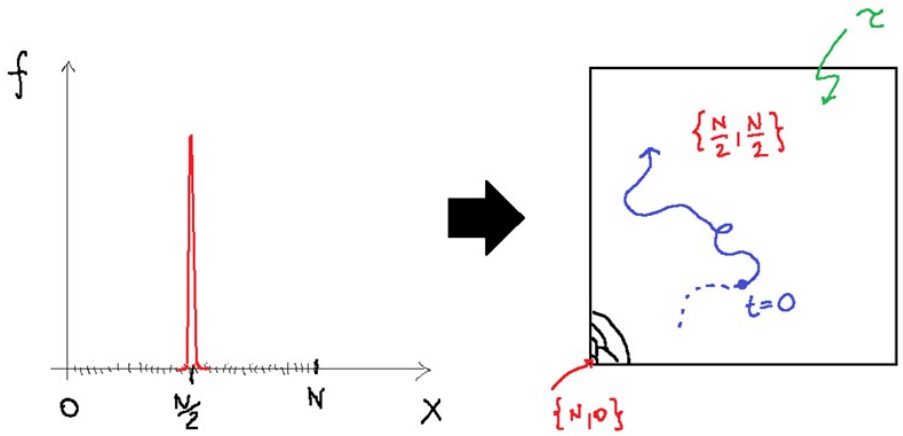
Adesso impongo il vincolo $\sum_1^\mu N_i = N$ ottenendo

$$\mu e^{\alpha - 1} = N \leftrightarrow e^{\alpha - 1} = \frac{N}{\mu} = N_i^*$$

Quindi il numero massimo di microstati si ha per quel macrostato in cui il numero di molecole è equipartito tra le varie cellette. Inoltre, in questo caso si ha $p_i^* = \frac{N_i^*}{N} = \frac{1}{\mu}$, che è la probabilità di trovare una molecola nella i-esima celletta.

Consideriamo ora la probabilità di trovare un sistema in un certo macrostato, cominciando dal macrostato più probabile, ovvero {N/μ, N/μ, …, N/μ}, il macrostato in cui il gas è distribuito uniformemente nel volume a disposizione. Per avere un'idea di come cambiano le probabilità quando N aumenta, si ritorni al caso semplice μ = 2. Per N = 100 si ha p(N/2) = 0.079, ovvero la probabilità del macrostato più probabile è notevolmente più piccola del caso N = 4. Ma al contempo la distribuzione diventa sempre più stretta (la deviazione standard diminuisce): per N = 100 essa è dell'ordine del 10%. Invece, la probabilità del macrostato {N,0} è $p(N^*) = \frac{1}{2^N} = 8 \cdot 10^{-31}$! Si provi ora a immaginare cosa succede se $N = N_A$…

Ne concludiamo che se il sistema è all'equilibrio, osservandolo microscopicamente, lo troveremo certamente in un intorno infinitesimo della disposizione {N/μ, …, N/μ}, mentre sarà praticamente impossibile trovarlo in un macrostato del tipo {N,0,…,0}. Osserviamo di seguito la distribuzione



Distribuzione in frequenza Spazio delle fasi

Cosa accadrebbe però se il sistema considerato non fosse all'equilibrio? Ipotizziamo di portare tutte le molecole del gas in una singola celletta, ossia di raggiungere il macrostato {N,0} mediante una compressione isoterma reversibile. Non appena si lascerà il gas libero di espandersi il punto rappresentante il sistema nello spazio delle fasi inizierà a muoversi in maniera del tutto stocastica e, dopo un certo intervallo temporale, le molecole nel sistema si saranno ridisposte tendendo al macrostato $\{N/2, N/2\}$ con qualche fluttuazione, occupando una certa regione nello spazio delle fasi prefissata. Da questa regione il sistema non si sposterà più quasi certamente, ossia le probabilità che torni spontaneamente al macrostato {N,0} sono infinitesimamente piccole. Dunque possiamo affermare che il macrostato {N/2,N/2} ha un volume pari quasi alla totalità dello spazio delle fasi del sistema e proprio per questo motivo corrisponde ad uno stato di equilibrio.

Calcoliamo ora i volumi corrispondenti alle regioni iniziali e finali occupati dal sistema nello spazio delle fasi (ricordando che nello stato finale $V_f = 2V_i$) , considerando che all'inizio ho un unico microstato possibile (W = 1) e alla fine posso usare la formula ricavatami all'inizio per calcolare $W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)!\left(\frac{N}{2}\right)!} \sim 2^N$ (il prof dice di usare Stirling per dimostrarlo, io non mi fido userei stolz cesaro):

$\tau_i = W_i \Delta\tau = 1 \left(V_i \right)^N$

$\tau_f = W_f \Delta\tau = 2^N \left(V_i \right)^N = \left(2\, V_i \right)^N = V_f^N$

Consideriamo ora come ipotesi (la ricavo tra poco) $S = k \ln\left(W \right)$ e calcoliamoci ΔS

$$\Delta S = k \ln\left(\frac{W_f}{W_i}\right) = k \ln\left(\frac{\frac{V_f^N}{\Delta\tau}}{\frac{V_i^N}{\Delta\tau}}\right) = kN \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = Nk \ln 2$$

Adesso, se $k = k_B$ allora si ottiene $\Delta S = nR\ln(2)$ valore che ci eravamo già ricavati in precedenza per l'espansione libera di un gas perfetto il cui volume raddoppia. Chiaramente per ora stiamo solo affermando l'indimostrato, ma ciò è fondamentale per comprendere al meglio il profondo legame tra il microscopico e il macroscopico, e pertanto, l'importanza della fisica statistica. Adesso finalmente abbiamo compreso perché l'entropia di un sistema in espansione libera non è legata agli scambi di calore quanto all'aumento del disordine molecolare, ossia dell'aumento dei microstati assumibili dal sistema nel rispettivo macrostato. Certamente, con questa interpretazione, il $\Delta S > 0$ (e il II principio della termodinamica) assume un carattere di tipo statistico. È oltremodo improbabile che, in un sistema isolato, si verifichi una fluttuazione che porti a $\Delta S < 0$: improbabile, ma non impossibile (differenza sostanziale).

Considerazioni Cosmologiche

Consideriamo il macrostato del nostro universo (fisico) in un certo istante temporale t_0, al quale corrisponde un certo valore di entropia S_0. Poiché non abbiamo ancora raggiunto l'entropia massima universale sicuramente abbiamo che $S_0 \ll S_{max}$ e per tale ragione l'universo evolverà quasi certamente in uno stato con entropia maggiore rispetto a quella in t_0: ciò è coerente col II principio della termodinamica, ossia $\Delta S > 0$verso il futuro. Se prendiamo però un tempo $t < t_0$ noteremo che anche in questo caso la probabilità che il nostro universo provenga da un sistema con entropia maggiore è più alta rispetto a quella che l'universo fosse un macrostato con entropia minore: questo dilemma è noto col nome di paradosso di Boltzmann, secondo il quale la freccia dell'entropia dovrebbe essere rivolta contemporaneamente adiacentemente a quella del futuro e a quella del passato. Per risolvere questo paradosso non bastano le considerazioni statistiche, ma entrano in campo aspetti cosmologici e considerare un'ulteriore ipotesi, l'ipotesi del passato (sempre di Boltzmann). Il nostro universo è un sistema in continua evoluzione verso uno stato di entropia massima da 13,8 miliardi di anni. In quel preciso istante temporale (l'istante 0) l'universo è nato nella condizione di big bang caldo, ossia una condizione di entropia minima. Nel corso degli anni i costituenti dell'universo sperimentano il secondo principio della termodinamica e perciò noi possiamo identificare la freccia termodinamica ($\Delta S > 0$) con la freccia cosmologica. Infine, anche la freccia psicologica, che consente di distinguere il passato dal futuro e che schematizza la dinamica degli eventi in una serie di cause ed effetti, converge a quelle precedenti poiché ogni dinamica causa-effetto è prodotta dalla freccia cosmologica. Si osservi infine che nonostante tutti gli stadi d'evoluzione "intermedi" del nostro universo siano estremamente complessi, lo stato iniziale (big bang caldo) e lo stato finale di massima entropia sono estremamente semplici e omogenei, come nel caso di un gas nella scatola.

Conteggio Microstati nel sottospazio delle quantità di moto

Ripetiamo ora la trattazione svolta precedentemente per il sottospazio delle quantità di moto 3N-dimensionale. In questo caso notiamo che le variabili macroscopiche non dipendono direttamente dalle 3 componenti della velocità indipendenti tra loro, ma dipendono in particolare dal singolo modulo delle velocità o, meglio, dall'energia cinetica molecolare delle molecole del sistema ε. Dunque, il sottospazio 3N-D si è appena trasformato in un sottospazio N-D, che non è neanche superiormente limitato, ossia ha infinite cellette di energia $\{\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$. Il problema può quindi essere riformulato nel seguente modo: in quanti modi W posso disporre, delle N molecole totali, N_1molecole nella prima celletta N_2nella seconda e così via? In questo caso dobbiamo non solo imporre il vincolo che il sistema sia chiuso – $\sum N_i = N$ – ma anche il vincolo che il sistema sia isolato, ossia $\sum_1^\mu N_i \varepsilon_i = U$. Di nuovo massimizziamo ln W con i moltiplicatori lagrangiani:

$$\begin{cases} \ln W = \ln \dfrac{N!}{\prod N_i} \\ \sum_1^\mu N_i = N \\ \sum_1^\mu N_i \varepsilon_i = U \end{cases}$$

$$f(\vec{N}) = [1] + \alpha[2] - \beta[3] = N \ln N - \sum_1^\mu N_i \ln(N_i) + \alpha\left(\sum_1^\mu N_i - N\right) - \beta\left(\sum_1^\mu N_i \varepsilon_i - U\right)$$

$$\frac{\partial f(\vec{N})}{\partial N_i} = 0 \rightarrow -\ln N_i - 1 + \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \leftrightarrow N_i = e^{\alpha - \beta\varepsilon_i - 1}$$

$$Ma \sum N_i = N \rightarrow e^{\alpha-1} \sum e^{-\beta\varepsilon_i} = N \leftrightarrow e^{\alpha-1} = \frac{N}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}} \rightarrow N_i^* = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

Definisco ora la funzione di partizione molecolare Z come

$$Z \equiv \sum_1^\mu e^{-\beta\varepsilon_i}$$

Allora ottengo

$$N_i^* = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} \quad p_i^* = \frac{N_i^*}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z}$$

Dunque abbiamo una distribuzione esponenziale (decrescente) delle molecole nelle cellette, più l'energia cinetica molecolare è alta meno è la probabilità che vi sia una molecola (nello spazio delle fasi dell'ε). Attenzione a non confondere la probabilità che una molecola sia in un certo range energetico con la probabilità che si verifichi un certo microstato: se l'energia totale rimane costante nel tempo allora quest'ultima è sempre uniforme per tutti i microstati.

Adesso focalizziamoci sul parametro β: cos'è realmente questo parametro? Anche in questo caso per capirlo è utile studiare il legame tra la variazione di entropia nel sistema e il numero di microstati. Consideriamo due sistemi $S_1 ed S_2$ isolati termicamente rispetto all'ambiente e a contatto termico tra loro mediante una parete conduttrice. Allo stato iniziale ogni sistema ha il suo volume V, un numero di molecole N e energia interna U. Chiaramente nel tempo V_1, V_2, N_1, N_2 rimangono costanti, mentre l'energia interna cambia col vincolo $U = U_1 + U_2$ costante. Dunque, il numero di microstati dei due sistemi dipenderà unicamente dall'energia interna posseduta dai sistemi. Essendo il numero di microstati del secondo indipendente da quelli del primo allora il numero totale di microstati sarà il prodotto dei due

$$W(U_1, U_2) = W_1(U_1)\, W_2(U_2) = W_1(U_1)\, W_2(U - U_1)$$

Come ricavatoci prima il numero massimo di microstati corrisponde all'equilibrio termodinamico del sistema, impongo quindi:

$$\frac{\partial W}{U_1} = 0$$

Imponendo inoltre il vincolo $U = U_1 + U_2$

$$\frac{\partial W}{U_1} = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 + \frac{\partial W_2}{\partial U_1} W_1 = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 + \frac{\partial U_2}{\partial U_1}\frac{\partial W_2}{\partial U_2} W_1 = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 - \frac{\partial W_2}{\partial U_2} W_1 = 0 \leftrightarrow$$

$$\frac{\partial W_1}{W_1}\frac{1}{\partial U_1} = \frac{\partial W_2}{W_2}\frac{1}{\partial U_2} \leftrightarrow$$

$$\frac{\partial \ln W_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln W_2}{\partial U_2}$$

Ma il sistema è in equilibrio quando $T_1 = T_2$: consideriamo ora la relazione ricavataci secoli fa legante entropia temperatura ed energia interna

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$$

È naturale associare quindi l'entropia S a $\ln W$ in modo proporzionale. Vale difatti

$S = k_B \ln W$

L'entropia associata a un sistema può essere ricavata anche come il prodotto tra il logaritmo naturale del numero di microstati massimo associati compatibili al macrostato e la costante di Boltzmann. Si noti che in questo caso abbiamo assunto uno scambio termico tra due sistemi, che quindi non sono più isolati termicamente: in meccanica statistica la trattazione di sistemi non isolati a contatto con un bagno termico esterno procede attraverso lo studio dell'*ensemble canonico*.

Torniamo ora al coefficiente β e alla sua natura, calcolandoci il differenziale dell'entropia secondo Boltzmann:

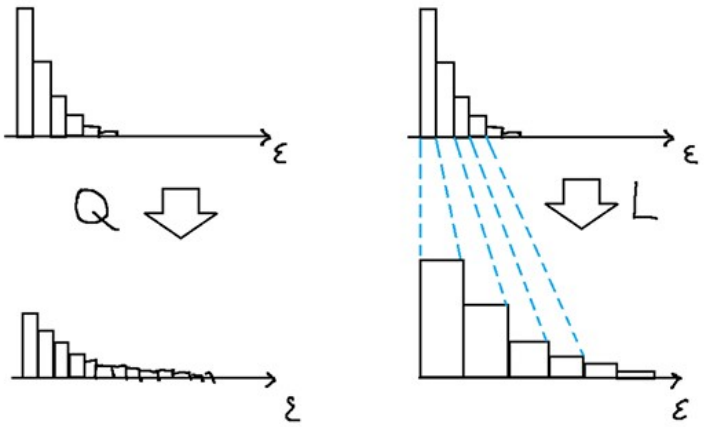
$S = k_B \ln W$

$$dS = k_B d(\ln W) = k_B \sum_1^{\mu} \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} dN_i$$

Ma dalla massimizzazione abbiamo visto che $\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\alpha + \beta \varepsilon_i$ quindi otteniamo

$$dS = k_B \sum_1^{\mu} (-\alpha + \beta \varepsilon_i) dN_i = -\alpha k_B \sum dN_i + \beta k_B \sum \varepsilon_i dN_i$$

ma $\sum dN_i = 0$ in quanto il sistema è chiuso. Inoltre, $\sum_i dN_i = \sum d(_i N_i) = d\sum_i N_i$ $= dU$ in quanto si ha $\sum N_i d_i = 0$ essendo tutti i $d\varepsilon_i$ nulli. Per capire quest'ultimo delicato passaggio, teniamo in conto che, quando si opera a volume costante, gli scambi di calore cambiano il popolamento delle cellette energetiche, non cambiano il valore dell'energia. Quando invece il sistema scambia lavoro, cambiano le energie in gioco:



Da ciò si ottiene dunque:

$dS = \beta k_B dU$

Usando la relazione $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T}$ otteniamo

$$\beta=\frac{1}{Tk_B}$$

Si può finalmente ultimare la distribuzione statistica delle cellette energetiche – la distribuzione di Boltzmann – scrivendoci la probabilità che il sistema si trovi nel macrostato a cui è associato il massimo numero di microstati $W^{\text{¿}}$, *come*

$$p_j^{\text{¿}}=\frac{N_j^{\text{¿}}}{N}=\frac{e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_BT}}}{Z}$$

Osservazioni:

i) La distribuzione statistica di Boltzmann è equivalente alla distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari: è possibile passare dall'una altra operando la sostituzione della variabile $v\rightarrow\varepsilon=\frac{m}{2}v^2$ e con opportune considerazioni (È possibile dimostrare che la funzione $H=\int f(\vec{x},\vec{v})\ln f(\vec{x},\vec{v})\,d\vec{x}\,d\vec{v}$ assume il valore massimo quando la funzione f è la maxwelliana. È questo il famoso Teorema H di Boltzmann, dove $S=-k_BH$).

ii) La funzione di partizione Z è una funzione fondamentale dalla quale si possono ricavare (differenzialmente) tutte le variabili termodinamiche che caratterizzano un sistema all'equilibrio. Infatti, si può dimostrare che per esempio
$U=\frac{-N\partial\ln Z}{\partial\beta}\rightarrow\langle\varepsilon\rangle=\frac{-\partial\ln Z}{\partial\beta}$

Ciò si dimostra sapendo che

$$Z\equiv\sum_1^{\mu}e^{-\beta\varepsilon_i}\rightarrow\frac{-N\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{-N\partial Z}{Z\partial\beta}=\frac{-N}{Z}\sum\frac{\partial e^{-\beta\varepsilon_i}}{\partial\beta}=\sum\frac{N}{Z}\varepsilon_ie^{-\beta\varepsilon_i}=\sum N_i^{\text{¿}}\varepsilon_i=U$$

Supponiamo ora che l'energia molecolare sia esprimibile come combinazione lineare di f termini quadratici indipendenti, ossia $\varepsilon_i=a_1x_1^2+\ldots+a_fx_f^2$.Mi riscrivo quindi Z come

$$Z\equiv\sum_1^{\mu}e^{-\beta\varepsilon_i}=\sum e^{-\beta\left(a_1x_1^2+\ldots+a_fx_f^2\right)}$$

Essendo N dell'ordine del numero d'Avogadro posso considerare la somma parziale come una serie. Inoltre, avendo una serie con termine generale continuo sempre positivo e monotono (perché vive in $R^{+\text{¿}\text{¿}}$) allora posso interscambiare integrale e serie ottenendo

$$Z=\int e^{-\beta\left(a_1x_1^2+\ldots+a_fx_f^2\right)}\,dx_1\ldots dx_f$$

Per il teorema di Fubini e per il teorema di Tonelli (funzione positiva) mi riscrivo l'integrale di dimensione f come prodotto di f integrali unidimensionali ottenendo:

$$Z=\int e^{-a_1\beta x_1^2}dx_1 \dots \int e^{-a_f\beta x_f^2}dx_f$$

Operando la sostituzione $y\to x_i\sqrt{\beta}$ otteniamo $\int e^{-a_i\beta x_i^2}dx_i=\frac{1}{\sqrt{\beta}}\int e^{-a_i y_i^2}dy_i=\frac{I_i}{\sqrt{\beta}}$

$$Z=\frac{I_1}{\sqrt{\beta}}\dots\frac{I_f}{\sqrt{\beta}}=\beta^{\frac{-f}{2}}I_1\dots I_f\to \ln Z=\frac{-f}{2}\ln(\beta)+altri\,termini\,indipendenti\,da\,\beta$$

$$\langle\varepsilon\rangle=\frac{-\partial\ln Z}{\partial\beta}=\frac{f}{2\beta}=\frac{f}{2}k_BT$$

Che corrisponde al teorema di equipartizione dell'energia.

Funzione di Partizione e III Principio

Consideriamo ora il popolamento delle cellette per $T\to 0K$. In questo caso, sapendo che

$$p_i^{¿}=\frac{e^{\frac{-\varepsilon_i}{k_BT}}}{Z}$$

mi calcolo il limite $\lim_{T\to 0} Z=\lim_{T\to 0}\sum e^{\frac{-\varepsilon_i}{k_BT}}=¿\lim_{T\to 0}(e^{\frac{-\varepsilon_0}{k_BT}}+e^{\frac{-\varepsilon_1}{k_BT}¿}+\dots)$ ¿¿dove

$\forall i\in\{1,\dots,\mu\}\frac{\varepsilon_i}{T}\to 0$, mentre per i=0 ho ε₀ = 0 => ne concludo $\lim_{T\to 0} Z=1$. Per $T\to 0$ tutte le molecole si trovano nello stato energetico $\varepsilon_0=0J$. Da ciò si comprende che allo zero assoluto tutte le molecole devono risultare ferme, e dunque il numero di microstati realizzabili è $W=1$. Se ne conclude che

$$S=k_B\ln W\to 0\,per\,T\to 0$$

che è in accordo col III principio. SI tenga però conto che la molecola considerata deve essere un cristallo perfetto (atomi ordinati) poiché solo in questa conformazione geometrica le componenti vibrazionali dell'energia si annullano per simmetria, altrimenti sarebbero da considerare le componenti vibrazionali dovute all'energia del vuoto (meccanica quantistica).